N° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

MARC WURTZ

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. S. C. M.

(1re THÈSE)

Une nouvelle technique hydrothermale avec renouvellement constant de la solution. Application à l'échange d'ions et à la synthèse de silicates.

(2me THÈSE)

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 1967 devant la Commission d'Examen.

MM J. B. DONNET ..... Président

R. WEY ..... } examinateurs

J. P. EBERHART ... }

° d'ordre

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR - INGÉNIEUR

PAR

MARC WURTZ

INGÉNIEUR - CHIMISTE E. S. C. M.

(1re THÈSE)

Une nouvelle technique hydrothermale avec renouvellement constant de la solution. Application à l'échange d'ions et à la synthèse de silicates.

(2me THÈSE)

Propositions données par la Faculté.

Soutenues le..... devant la Commission d'Examen.

MM J. B. DONNET ..... Président

R. WEY ..... } examinateurs

J. P. EBERHART ... }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. DANJON, A. KIRRMANN, P. LACOUTRE, H.J.MASQUERELLE, G. MILLOT.

Professeurs Honoraires : P. DE BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, A. DANJON, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, H. GAULT, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL

Professeurs,

H.J. MASQUERELLE	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER	T.	Chimie générale
J. ROTHE	T.	Physique du Globe
P. LACOUTRE	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD	T.	Phsysicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY	T.	Physique générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN	T.	Mécanique des fluides
J. BYE	T.	Chimie physique
R. LOMBARD..,.....	T.	Chimie organique
Mle M.PEREY	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY	T.	Biologie générale
H. BENOIT	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER	T.	Physique générale et Physique corposculaire
G. MILLOT	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET	T.T.P.	Physique du Globe.

H. SAUCIER ..... T.T.P. Minéralogie
R. ROHMER ..... T. Chimie minérale
Mlle A. GAGNIEU ..... T.T.P. Botanique
S. NIKITINE ..... T. Physique générale
F. STUTINSKY ..... T. Physiologie générale
B. WURTZ ..... T.T.P. Chimie biologique
J. BRENET ..... T. Electrochimie
G. OURISSON ..... T.T.P. Chimie
Cl. LEVI ..... T.T.P. Biologie générale
A. COCHE ..... T.T.P. Physique nucléaire
R. CERF ..... T. Physique générale
J. FRENKEL ..... T.T.P. Mathématiques
P. TAGLAND ..... T. Physique
J.P. LONCHAMP ..... T.T.P. Physique
A. DELUZARCHE ..... T.T.P. Chimie
J.B. DONNET ..... T.T.P. Chimie Physique
R. ARMBRUSTER ..... T.T.P. Physique
A. ROCHE ..... T.T.P. Physique du globe
L. HIRTH ..... T. Microbiologie
A. SIGOT ..... P.S.C. Zoologie
J. COGNE ..... T.T.P. Géologie
A. FUCHS ..... T. Mécanique rationnelle
A. GALLMANN ..... T.T.P. Physique
P. MIALHE ..... T.T.P. Physiologie animale
J.P. EBEL ..... T. Chimie biologique
J. PARROD ..... T.T.P. Chimie
R. WEY ..... T.T.P. Chimie
Mme D. MAGNAC ..... T.T.P. Physique
M. DAUNE ..... P.S.C. Physique
J.P. ADLOFF ..... T.T.P. Chimie nucléaire
D. BERNARD ..... T.T.P. Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN ..... T.T.P. Mathématiques
E. DANIEL ..... T. Physique expérimentale
P. CHEVALLIER ..... P.S.C. Physique
J. GREMILLARD ..... T.T.P. Mathématiques

P. CARTIER	T.	Mathématiques M.P.C.
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	P.T.T.	Chimie
P. FEBERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY.....	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	P.S.C.	Physique matématique
P. GABRIEL	P.T.T.	Mathématiques
C. WIPPER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères Industriels
P. A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie

Professeurs associés

S.R. DE GROOT	Physique nucléaire
K. VESELY	Physico-chimie macromoléculaire

Maîtres de Conférences

H. DANAN	Physique
A. CLAUSS	Chimie propédeutique
Mme WINTER Chr.	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
R. OMNES	Physique théorique
Mme D. CAGNIANT	Chimie
E. FOLLENIUS	Zoologie
J. LUCAS	Géologie

X. FERNIQUE ..... Mathématiques
J. STREITH ..... Chimie
J. WEIL ..... Chimie biologique
F. GAUTIER ..... Physique propédeutique
G. SUTTER ..... Physique électronique
D. FOATA ..... Mathématiques
J.L. VERDIER ..... Mathématiques
J.M. LEHN ..... Chimie
Cl. ROBERT ..... Physique

Maître de Conférences associé

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques
R.A. MASSY-WESTROPP ..... Chimie organique

Secrétaire : G. SAINT-PE.

A MES PARENTS

A MES FRERES ET SOEURS

A MES AMIS

Modeste témoignage de gratitude pour la sollicitude et les marques de sympathie qu'ils n'ont cessé de m'exprimer.

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur Raymond WEY

en hommage respectueux.

Ce travail a été effectué dans les services du laboratoire de chimie minérale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Je suis heureux de pouvoir exprimer à mon Maître, Monsieur le Professeur R. WEY, ma profonde gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, pour ses conseils qui m'ont permis d'orienter mes recherches.

Ma reconnaissance s'adresse également au Commissariat à l'Energie Atomique dont l'aide matérielle a rendu possible cette étude. Que Monsieur R. PLATZER qui nous a facilité les relations avec cet organisme trouve ici mes remerciements.

Il m'est agréable de pouvoir souligner la bienveillante compréhension que j'ai trouvée auprès de tous les services de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse.

Que mes collègues trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour tous les services rendus, en particulier Mademoiselle R. MEYER, Monsieur A. KALT et R. GRUNDLER. Ma gratitude s'adresse également à Monsieur P. KIEFFER pour ses conseils et pour son aide technique.

Que Messieurs J.B. DONNET, et J.P. EBERHART, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

INTRODUCTION

Le développement de l'industrie nucléaire a fait apparaître des besoins nouveaux dans de nombreux domaines. En particulier les techniques mises au point pour la purification de l'eau à basse température ne sont plus utilisables dans les piles atomiques.

Pour ces épurations à basse température, on utilisait des résines échangeuses organiques, soit cationiques sous la forme H^+, soit anioniques sous la forme OH^- ; ces résines fixaient les cations et les anions de la solution pour les remplacer par les ions de l'eau.

Dans les piles atomiques, l'eau sert entre autres au transport des calories. L'eau de ces circuits est à haute température, sous pression et soumise à des rayonnements plus ou moins intenses. Il est impossible d'utiliser les méthodes d'épuration classique sans être obligé de refroidir l'eau à épurer, les résines organiques étant instables dans ces conditions ; il s'agissait donc de trouver des échangeurs minéraux capables de les remplacer, et stables sous les conditions imposées.

De telles substances existent : parmi les silicates on peut citer la vermiculite, et les montmorillonites (S. GOLDSZTAUB et R. WEY - 1956-) ; l'utilisation de divers phosphates de zirconium, de titane a été envisagée (C. ALBERTI et A. CONTE -1961-). Par ailleurs, divers oxydes hydratés

(ZrO_2, xH_2O) peuvent également convenir (K.A. KRAUS, M.O. PHILLIPS -1958-).

En juin 1962, furent publiés des résultats concernant l'échange de cations sur vermiculite à 300 °C (E. WILHELM) ; en juin 1964, l'échange d'anions sur feldspathoïdes à température élevée a été mise en évidence (J.L. GUTH).

Dans ces cas, les réactions d'échange d'ions à haute température ont été effectuées à l'aide d'autoclaves dans lesquels l'échangeur et la solution étaient portés à une certaine température, la vaporisation d'une partie du liquide assurait la pression correspondante.

L'équilibre ionique était atteint après plusieurs contacts quand les solutions avaient même composition au début et à la fin de l'expérience. L'inconvénient majeur de ce procédé est la variation en cours d'essai de la concentration de la solution ; en outre, cette technique ne permet pas de purification en continu.

Pour réaliser un échange d'ions à haute température, dans des conditions analogues à celles utilisées à température ordinaire, il faut assurer une percolation régulière de liquide sur la substance échangeuse. Pour des solutions aqueuses cette percolation doit être faite à une pression supérieure à la pression de vapeur d'eau saturante.

Dans cette optique, nous avons réalisé un autoclave à circulation continue de liquide qui permet l'étude de

l'échange d'ions à température et pression élevées.

L'utilisation de notre appareil est possible dans un domaine de température allant jusqu'à 300 °C, la pression peut varier de 0 à 300 atmosphères.

Il ne s'applique pas seulement à l'étude de réactions d'échange d'ions. On peut également l'employer pour étudier des réactions de synthèse hydrothermale :

- en utilisation statique, notre appareil nous permet par exemple de créer une surpression d'eau. Les essais antérieurs de synthèse hydrothermale, faits à des pressions supérieures à la pression de vapeur d'eau saturante, exigeaient une injection de gaz.

- en utilisation dynamique, nous pouvons procéder à une percolation continue de différentes solutions sur un minéral de départ. On peut donc envisager l'emploi de notre appareil, pour approfondir les connaissances sur les conditions de formation des minéraux, dans le cadre des phénomènes géologiques naturels.

1ère Partie : DESCRIPTION ET MODE D'EMPLOI DE L'AUTOCLAVE A CIRCULATION CONTINUE DE LIQUIDE

C'est à R. WEY et à J.L. GUTH que revient la conception initiale de l'appareil. Ils se sont adressé deux ans avant le début de nos travaux (juin 1962) à la firme HOFER de Mülheim (Ruhr). Celle-ci disposait d'un certain nombre d'éléments de base (pompe à circulation, tube autoclave) que les auteurs précités ont assemblés pour former le corps de notre appareil, qui fut livré en décembre 1964. Mais sous sa forme initiale, il ne pouvait être utilisé. Au fur et à mesure de nos diverses tentatives d'expériences de percolation, nous avons été amenés à y apporter des modifications qui nous ont finalement permis d'atteindre le but recherché.

I. Description de l'appareil

Notre appareil comprend :

A) une pompe permettant l'injection des solutions de percolation

B) un corps d'autoclave

C) des organes annexes de récupération, de mesure et de sécurité.

La figure n° 1 nous montre l'ensemble de l'appareil.

A) LA POMPE

La percolation des solutions dans le tube autoclave est réalisée à l'aide d'une pompe à membrane comprenant :

- un cylindre à simple effet avec piston entraîné par un moteur électrique de 0,75 C.V.. Un jeu mécanique transforme le mouvement rotatif en mouvement alternatif ; un curseur permet de régler l'amplitude des déplacements du piston.

- le piston comprime un fluide de transmission qui est une huile à viscosité bien déterminée : 8 °Engler à 50 °C. Cette huile assure également la lubrification des organes mécaniques intermédiaires. Son circuit comporte une soupape double corps à sièges coniques contenant des billes pour l'admission, et une autre soupape à ressort tarée à 300 atmosphères pour l'évacuation du surplus d'huile.

L'huile agit sur une membrane en titane, matériau particulièrement résistant aux solutions alcalines. La composition chimique en impuretés de la membrane en titane "Contimet" est la suivante :

Fe % = 0,13

C % = 0,025

N % = 0,017

H % = 0,01

Les caractéristiques mécaniques du titane utilisé correspondent à une résistance dynamométrique de 57 kg/mm^2, la charge à la rupture est de 67,7 kg/mm^2. La tenue mécanique de

cette membrane a été sans défaut jusqu'à ce jour.

La chambre de compression des solutions, située de l'autre côté de la membrane comprend deux soupapes verticales, à double corps et sièges coniques. L'étanchéité est assurée par des billes de poids spécifique égal à 7,7 g/cm^3. Une telle valeur est nécessaire pour permettre une obturation rapide des circuits d'aspiration ou de refoulement et éviter ainsi les chutes de pression.

Le fonctionnement de la pompe est classique : le retour du piston produit une aspiration d'huile. La soupape du circuit d'amenée d'huile s'ouvre et la membrane est tirée en arrière. Par ce biais on réalise un renouvellement de l'huile. A l'aller du piston, la soupape de renouvellement d'huile se ferme et le fluide est comprimé sur la membrane ; grâce à l'ouverture de la soupape à ressort, le surplus d'huile s'échappe et retourne au carter moteur dès que la pression est supérieure à 300 atmosphères.

Parallèlement, dans la chambre de compression des solutions à injecter, le retour du piston est suivi du retrait de la membrane et de l'ouverture de la soupape d'entrée des liquides. Quand le piston effectue son trajet aller, la membrane poussée en avant crée une pression ; celle-ci est à l'origine de la fermeture de la soupape d'entrée, la soupape d'évacuation s'ouvre lorsque la pression est supérieure à celle régnant dans le tube autoclave.

Dans la tête de pompe, toutes les parties en contact avec les solutions sont en titane, sauf les billes des soupapes. Les premiers essais ont été faits avec des billes en titane de poids spécifique 4,5 g/cm^3 puis avec des billes en carbure de chrome dans une matrice de nickel. Les résultats n'ayant pas été satisfaisants, nous avons simplement utilisé des billes de roulement en acier inoxydable. Nous les avons changées dès qu'elles donnaient lieu à des fuites.

La figure n° 2 représente cette partie de la pompe ; légende tableau 1.

Un circuit d'eau chaude permet le cas échéant de chauffer les solutions injectées.

Les vidanges du carter d'huile sont faites annuellement.

B) L'AUTOCLAVE

Le tube autoclave vertical, chauffé électriquement comporte deux couvercles de fermeture.

Il est réalisé dans un acier au chrome Molybdène. L'étanchéité entre les surfaces planes du tube autoclave et les couvercles est réalisée par écrasement d'une rondelle en argent. Quatre boulons et écrous numérotés à chaque face de l'autoclave permettent de conserver des états de surface identiques au fur et à mesure des essais.

Les couvercles possèdent chacun deux ouvertures

Schéma de la tête de pompe

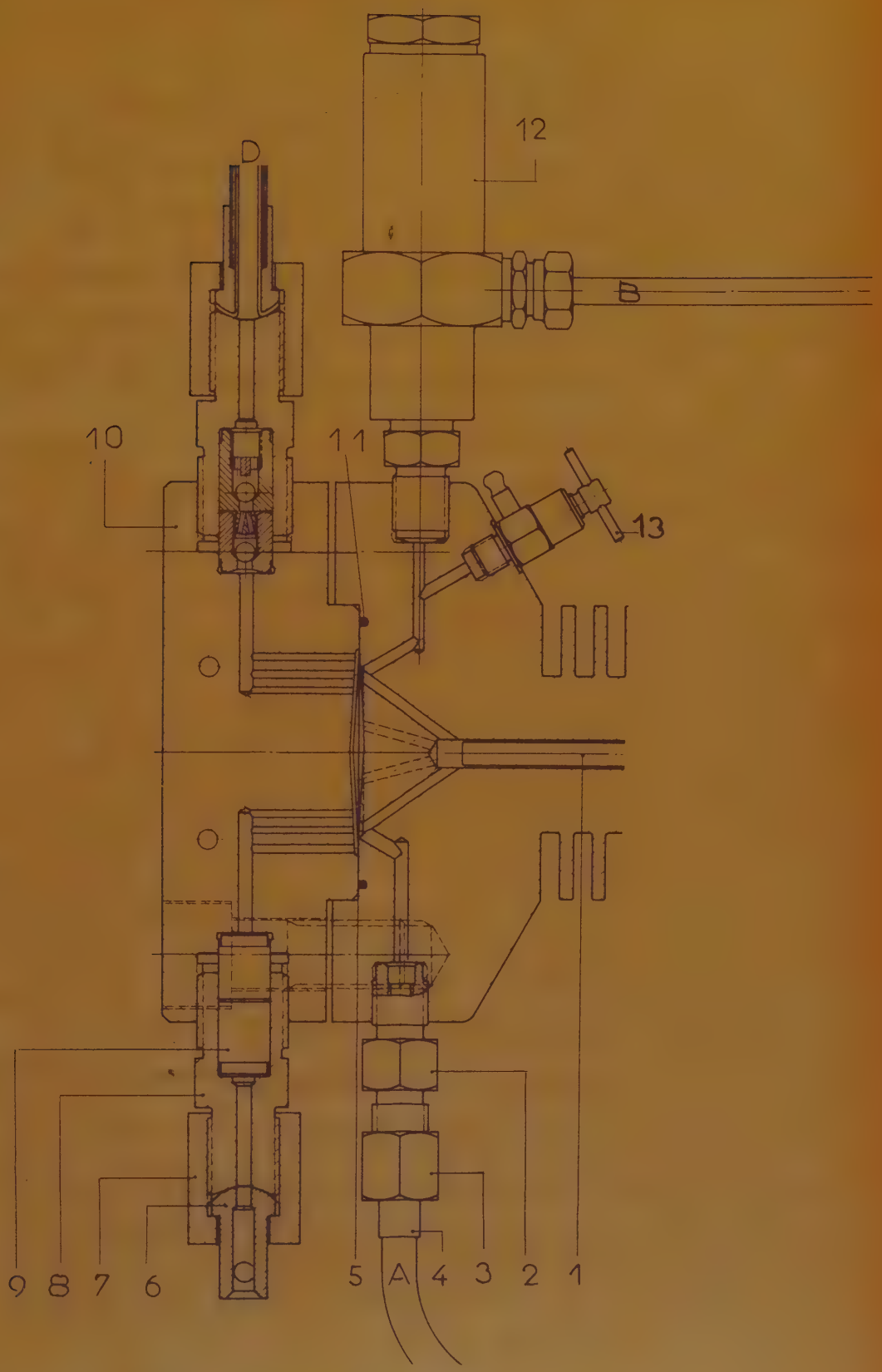


Figure 2

TABLEAU 1

LEGENDE DU SCHEMA DE LA POMPE

1	Piston
2	Embout contenant la soupape à billes
3	Ecrou de serrage de la conduite
4	Tuyauterie d'huile
5	Membrane en titane
6	Joint hémisphérique de la tuyauterie d'amenée des liquides
7	Ecrou de serrage
8	Embout contenant la soupape
9	Soupape double corps à billes
10	Tête de la pompe
11	Guide de fixation de la tête de pompe
12	Soupape à ressort
13	Robinet de purge d'air de la pompe
A	Arrivée d'huile du carter
B	Retour d'huile vers le carter
C	Arrivée des liquides de percolation
D	Sortie des liquides de percolation

qui correspondent respectivement :

pour le couvercle inférieur : - à une entrée du liquide de percolation reliée à la pompe.

- à un robinet à régulation fine qui permet le cas échéant un balayage par des gaz à la fin d'une réaction.

pour le couvercle supérieur : - à une sortie vers les appareils de récupération des liquides élués.

- à une branche manométrique comprenant également une soupape de sécurité.

Une canne pyrométrique soudée à l'intérieur des deux couvercles permet le relevé des températures règnant dans le tube autoclave. Chacune de ces cannes comporte à son extrémité supérieure un pas de vis à l'aide duquel seront fixées deux grilles circulaires en argent, recouvertes d'une fine toile du même métal ; la maille de la toile en argent est de 0,5 mm. La grille inférieure sert de support au matériau ; la grille supérieure joue le rôle de filtre.

Les dimensions intérieures du tube autoclave sont :

- hauteur totale entre les couvercles : 350 mm.
- diamètre du tube : 27 mm.
- hauteur utilisable entre les grilles : 180 mm.

Ainsi conçue, la chambre de réaction offre un volume utile de 85 cm^3. Ce volume est trop important pour la

plupart de nos essais. Pour modifier à notre gré les dimensions de la chambre de réaction, nous pouvons introduire une série de cylindres en argent de diamètre variable, percés de part en part (figure n° 3).

Les cylindres de hauteur variable s'emboîtent les uns dans les autres.

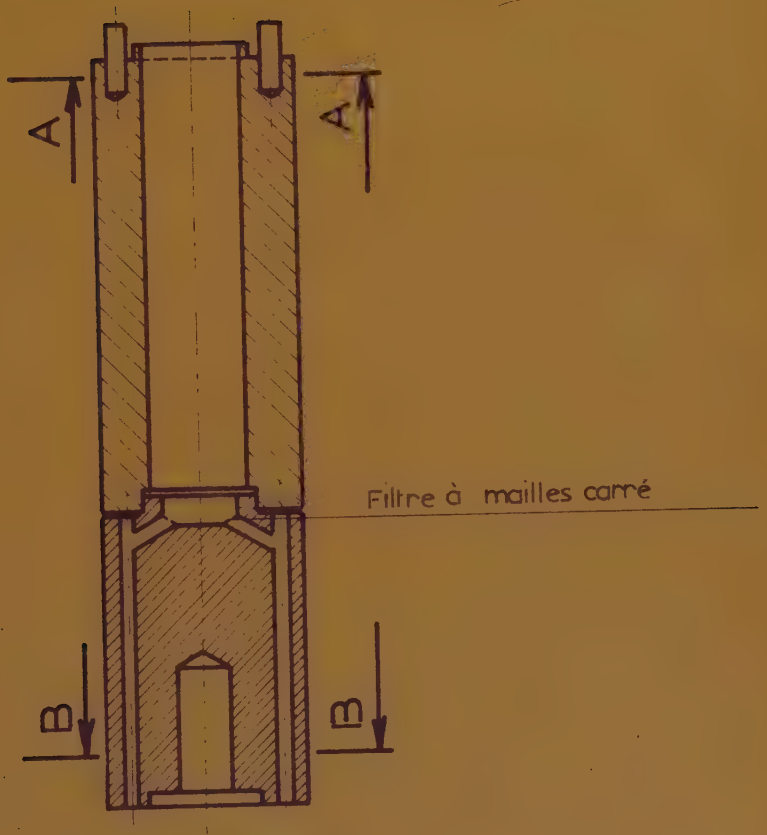
Toutes les parties de l'autoclave en contact avec les solutions de lixiviation sont en argent ; au cours des essais nous avons constaté un léger fluage de ce métal au niveau des couvercles de fermeture de l'autoclave.

La figure n° 4 nous montre une coupe de la partie autoclave (Légende tableau II).

C) LES ORGANES ANNEXES

A la sortie de la pompe les liquides sont injectés dans le tube autoclave par l'intermédiaire d'une tuyauterie dont le garnissage intérieur est en argent. Il en est de même pour la tuyauterie reliant la sortie de l'autoclave aux bacs décanteurs (figure n° 5, Légende tableau III). Ces bacs de récupération des éluats -au nombre de deux- comportent deux robinets à régulation fine. Le premier de ces robinets met en circuit le volume du bac avec le reste de l'autoclave. Le second robinet permet l'évacuation des solutions à la pression atmosphèrique par le biais d'une sonde disposée dans le fond du récipient.

Coupe AA



Coupe BB

Figure 3

Schéma des cylindres en argent

Schéma du tube autoclave

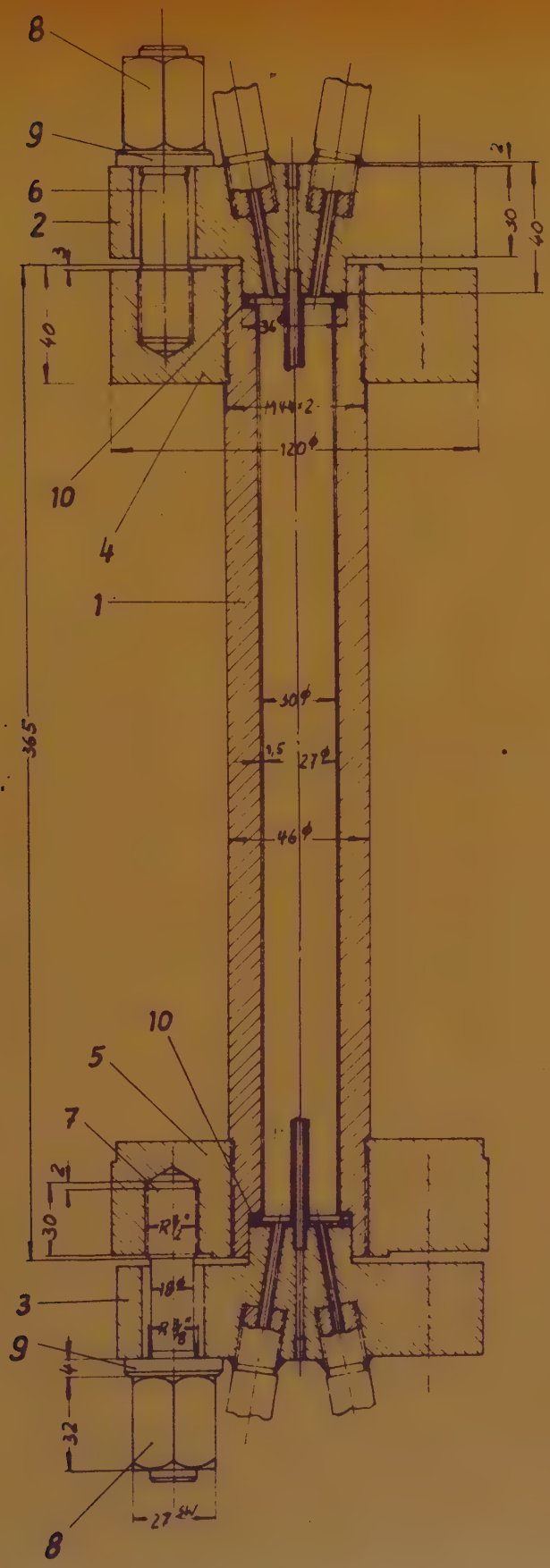


Figure 4

TABLEAU II

LEGENDE DU SCHEMA DU TUBE AUTOCLAVE

1	Tube autoclave
2	Couvercles d'obturation
3	
4	Brides
5	
6	Vis de fixation des couvercles
7	
8	Ecrou de serrage
9	Rondelle
10	Joint d'étanchéité en argent

Chacun des bacs est nanti d'un manteau réfrigérant à circulation d'eau. Pour éviter un maniement répété et délicat des deux robinets lors de la récupération des liquides, nous avons monté sur la tuyauterie de sortie de l'autoclave une soupape à contre poids réglable, avec pointeau conique (figure n° 6, Légende tableau III).

Le presse-étoupe de cette soupape est constitué par une bague en téflon.

Les jonctions des tuyauteries et des différentes parties de l'appareil sont réalisées par des joints hémisphériques en argent.

L'ensemble des appareils de mesure se compose :

- d'un thermocouple chromel-alumel à source froide plongeant dans le couvercle supérieur de l'autoclave. Il est relié à un millivolmètre enregistreur SEFRAM graphispot.

- d'un manomètre à membrane, gradué (0 - 630 atmosphères) ; la plage d'utilisation couvre la moitié de l'échelle.

Les organes de sécurité sont constitués par :

- un disjoncteur Honeywell à contact relié à une came portée à la température de l'autoclave. En fonction de la position donnée à la came nous pouvons interrompre le circuit de chauffe pour une température fixée.

- un second disjoncteur constitué par un ressort à lame très sensible branché sur le manomètre arrête l'injection

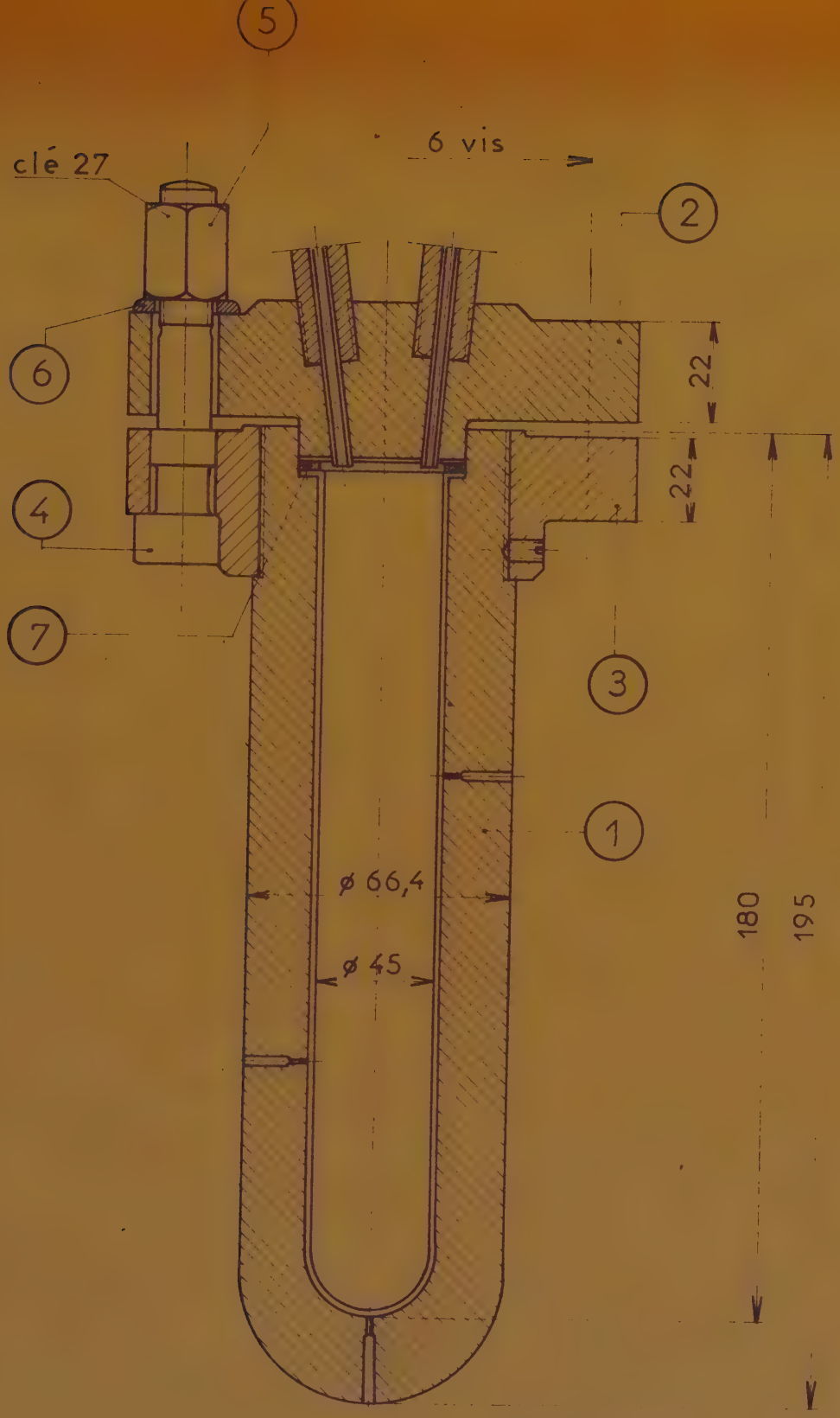


Schéma d'un bac décanteur

Figure 5

TABLEAU III

LEGENDE DES SCHEMAS DU DECANTEUR ET DE LA SOUPAPE A CONTRE POIDS

A - Décanteur

1 Décanteur

2 Couvercle d'obturation

3 Bride

4 Vis de fixation du couvercle

5 Ecrou de serrage

6 Rondelle

7 Joint d'étanchéité en argent.

N.B. Un des robinets se prolonge dans le fond du bac décanteur

B - Soupape à contre poids

1 Contre poids réglable

2 Tige mobile

3 Presse-étoupe en téflon

4 Vis de serrage du presse-étoupe

5 Contre écrou de blocage

6 Pointeau conique

A Arivée du liquide sortant de l'autoclave

B Sortie des liquides vers le décanteur.

Schéma de la soupape à contrepoids

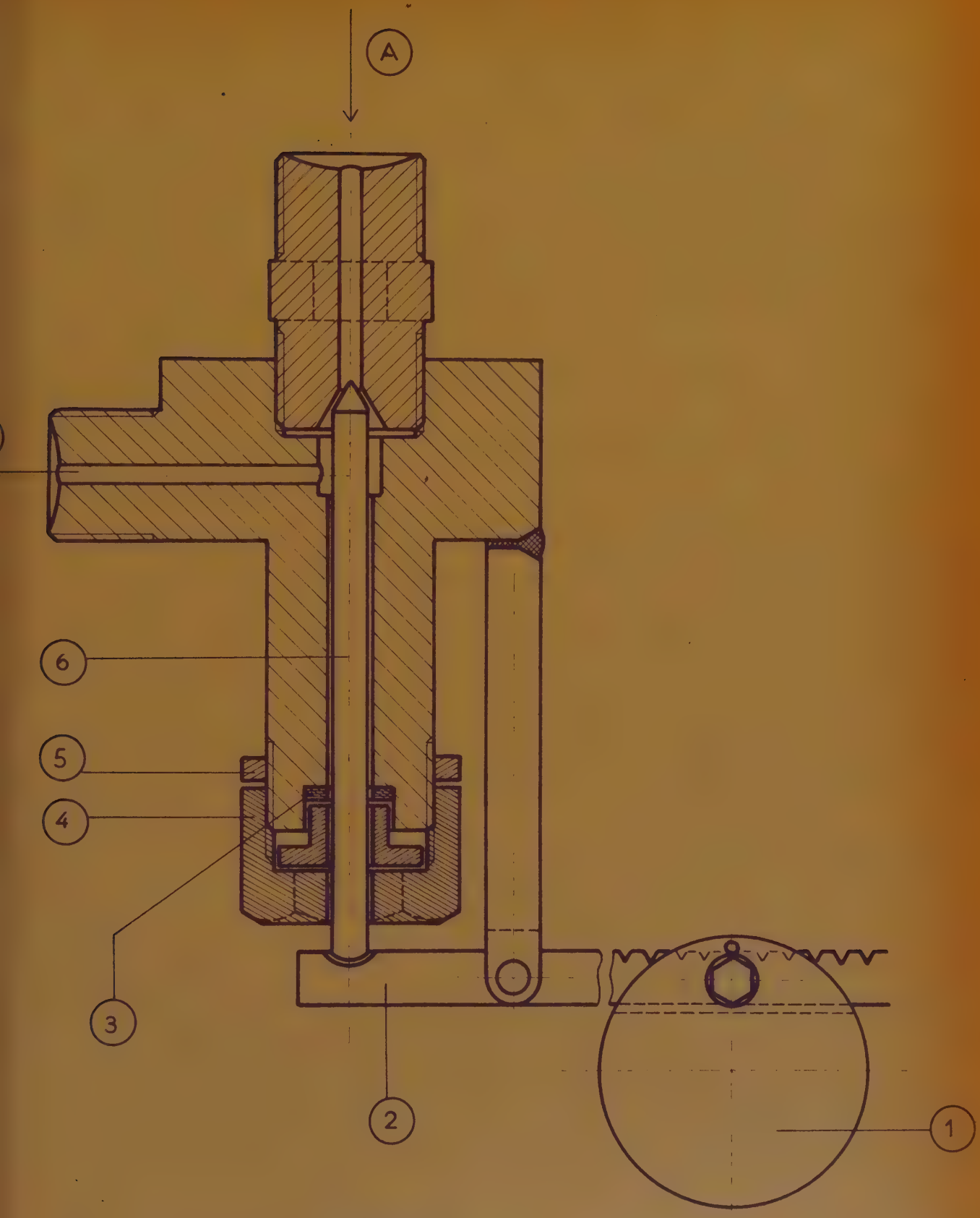


Figure 6

des liquides pour une pression choisie.

- enfin une soupape de sécurité à éclatement, pour des pressions supérieures à 300 atmosphères complète cet ensemble. Cette soupape est constituée par une tôle en argent.

Le graissage des parties mobiles est assuré par une huile à moteur à laquelle nous avons ajouté du graphite. Nous n'avons jamais eu de grippage des pièces en utilisant ce mélange.

II. Utilisation de l'appareil

Le domaine d'utilisation de l'appareil varie entre 0 et 300 atmosphères, la température peut atteindre 300 °C Nos essais ont été effectués à une température inférieure ou égale à 300 °C, la pression varie pratiquement jusqu'à 200 atmosphères. Rappelons que les valeurs critiques de l'eau sont de 374 °C et de 217 atmosphères, (L. HOLBORN et A. BAUMANN -1910-).

Dans ces conditions la composition de la solution dans l'autoclave reste constante.

La mise en marche de l'appareil est la suivante : Pour les réactions d'échange sur la vermiculite, on chauffe d'abord l'autoclave contenant la substance à étudier ; quand la température choisie est atteinte, on met en marche la pompe. Pour les percolations sur des zéolites ou substances qui sont

détruites par chauffage, nous injectons les solutions puis nous chauffons à la température désirée. La pompe réinjecte les solutions sur les substances dès que la pression est supérieure à celle régnant dans l'autoclave. Le débit de la pompe en cours d'expérience dépend donc de la pression de travail et des positions du curseur : une augmentation de pression conduisant à une diminution du débit et inversement (figure n° 7).

Dans l'autoclave, par suite des injections répétées de la solution, s'établit une pression largement supérieure à la pression de la vapeur d'eau saturante. Celle-ci augmente au fur et à mesure des injections. Au delà d'une certaine pression nous ouvrons le robinet d'un des bacs décanteurs. Il s'en suit aussitôt une chute de pression dans l'autoclave, accompagnée d'une diminution de la température. La pression règnant dans le bac décanteur après la fermeture du robinet est suffisante pour permettre le prélèvement ultérieur de la solution éluée après ouverture du second robinet.

Ce fonctionnement semi-continu donne lieu à de nombreuses manipulations et exige une attention soutenue tout au long des essais. Pour réduire les effets thermiques lors de la détente brusque et pour autoriser un fonctionnement continu, nous avons adjoint au circuit la soupape à contre poids. Celle-ci s'ouvre pour des pressions déterminées par la position du contre poids. Cependant son inertie mécanique nous oblige, pour limiter les chutes de pression, à n'ouvrir que partiellement le

Variation du debit de la pompe en fonction
- des positions du curseur
- des pressions d'échappement

Positions du curseur

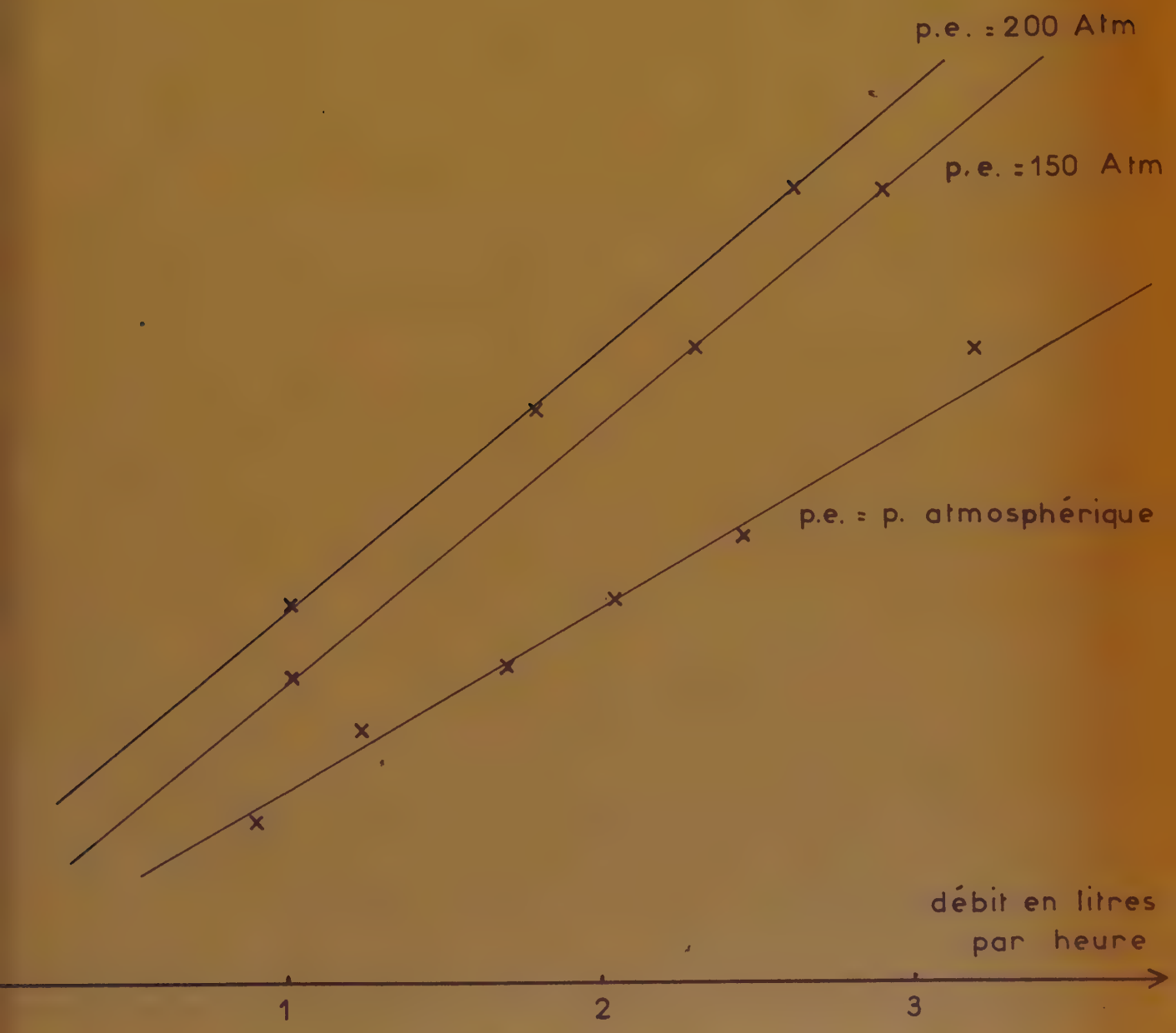


Figure 7

premier robinet du bac décanteur ; ceci établit entre la soupape à contre poids et ce robinet une légère chute de pression. Le retour à la pression atmosphérique s'effectue de même par un réglage fin du second robinet du bac décanteur.

Exemple : Température = 300 °C,

Pompe position 1

Pression d'ouverture de la soupape = 150 atmosphères.

Le premier robinet entièrement ouvert, la pression varie de 150 à 50 atmosphères, une ouverture partielle limite la variation de pression entre 150 et 140 atmosphères.

Dans ces conditions, le débit de l'appareil est régulier ; la température dans le tube autoclave reste constante ; la percolation est continue.

2ème Partie : APPLICATION DE L'APPAREIL A L'ETUDE DES REACTIONS D'ECHANGE D'IONS D'UN SILICATE PHYLLITEUX

Nous avons choisi comme échangeur une phyllite naturelle vendue sous le nom de vermiculite "crue" par la Société "la vermiculite et la perlite". Ce produit se présente sous forme de plaquettes d'aspect micacé, de quelques millimètres de diamètre ; il est accompagné d'impuretés blanchâtres magnésiennes $Mg(OH)_2$ et $MgCO_3$.

I. Etude structurale de la vermiculite "crue"

La vermiculite est un minéral à l'aspect de mica. Sa structure se résume à une succession de feuillets du type mica séparés par des couches de molécules d'eau. Les feuillets portent une charge électrique négative, elle est équilibrée par des cations interfoliaires hydratés qui sont le plus souvent Mg^{++} et parfois Ca^{++} (G. BROWN -1961).

A) DIFFRACTION DES RAYONS X.

L'étude par diffraction des rayons X a été faite en utilisant le rayonnement $K\alpha$ du cuivre, la substance placée dans un tube de Lindemann nous a fourni des spectres enregistrés au moyen d'une chambre Philips de 360 mm de diamètre.

On note l'apparition de positions de réflexion

qui correspondent à d = 1,54 Å et d = 4,62 Å, caractéristiques d'une phyllite T.O.T. trioctaédrique (F. LIPPMANN -1954-).

Un traitement à la glycérine n'a pas affecté les distances réticulaires observées, par contre lors d'un chauffage prolongé à 700 °C on assiste à la transformation de la raie intense de 12 Å qui passe à 10 Å. Ces données sont caractéristiques d'une vermiculite.

L'existence d'une raie forte à 12 Å se justifie par la présence d'un interstratifié ; on désigne sous ce nom des minéraux argileux dans lesquels des feuillets de nature différente peuvent alterner. L'interprétation complète du cliché de diffraction obtenu (tableau IV) est délicate, notre produit résulte d'une succession irrégulière de feuillets de mica et de feuillets de vermiculite dans la proportion de 50 %.

B) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Les différentes courbes que nous avons enregistrées sont reportées sur la figure n° 8.

courbe (a) Vermiculite crue

(b) Vermiculite saturée en ions Li^+

(c) Vermiculite saturée en ions K^+

(d) Vermiculite saturée en ions Cs^+

(L'obtention des courbes (b), (c), (d) est justifiée ultérieurement).

TABLEAU IV

SPECTRES DE DIFFRACTION DE RAYONS X

Vermiculite crue et glycérinée		Vermiculite calcinée à 700 °C.		Vermiculite selon HENDRICKS S.B. et JEFFERSON M.E. (1938)	
I	d	I	d	I	d
ff	14,2			FF	14,4
F	11,5	FF	10,2		
fff	7,40			ff	7,20
f	4,97				
F	4,62	F	4,59	ff	4,79
m	3,47			F	4,60
ff	3,38	m	3,30	m	3,58
ff	3,11				
ff	2,88	FF	2,80	m	2,87
FF	2,63			m	2,65
F	2,41	F	2,45	m	2,59
m	2,29	m	2,30	m	2,55
m	2,18	m	2,19		2,39
m	2,03	f	2,02	ff	2,21
f	1,74	f	1,93	f	2,08
m	1,68	m	1,74	ff	2,05
F	1,54	m	1,57	ff	2,01
m	1,33	FF	1,54	ff	1,83
f	1,30	m	1,52	f	1,74
f	1,27	f	1,37	f	1,67
		m	1,33	F	1,54
		f	1,30	f	1,50
				f	1,45
				m	1,33

Courbes d'analyse thermique différentielle

a) de la vermiculite crue magnésienne
b) de la vermiculite saturée en ions Li^+
c) de la vermiculite saturée en ions K^+
d) de la vermiculite saturée en ions Cs^+

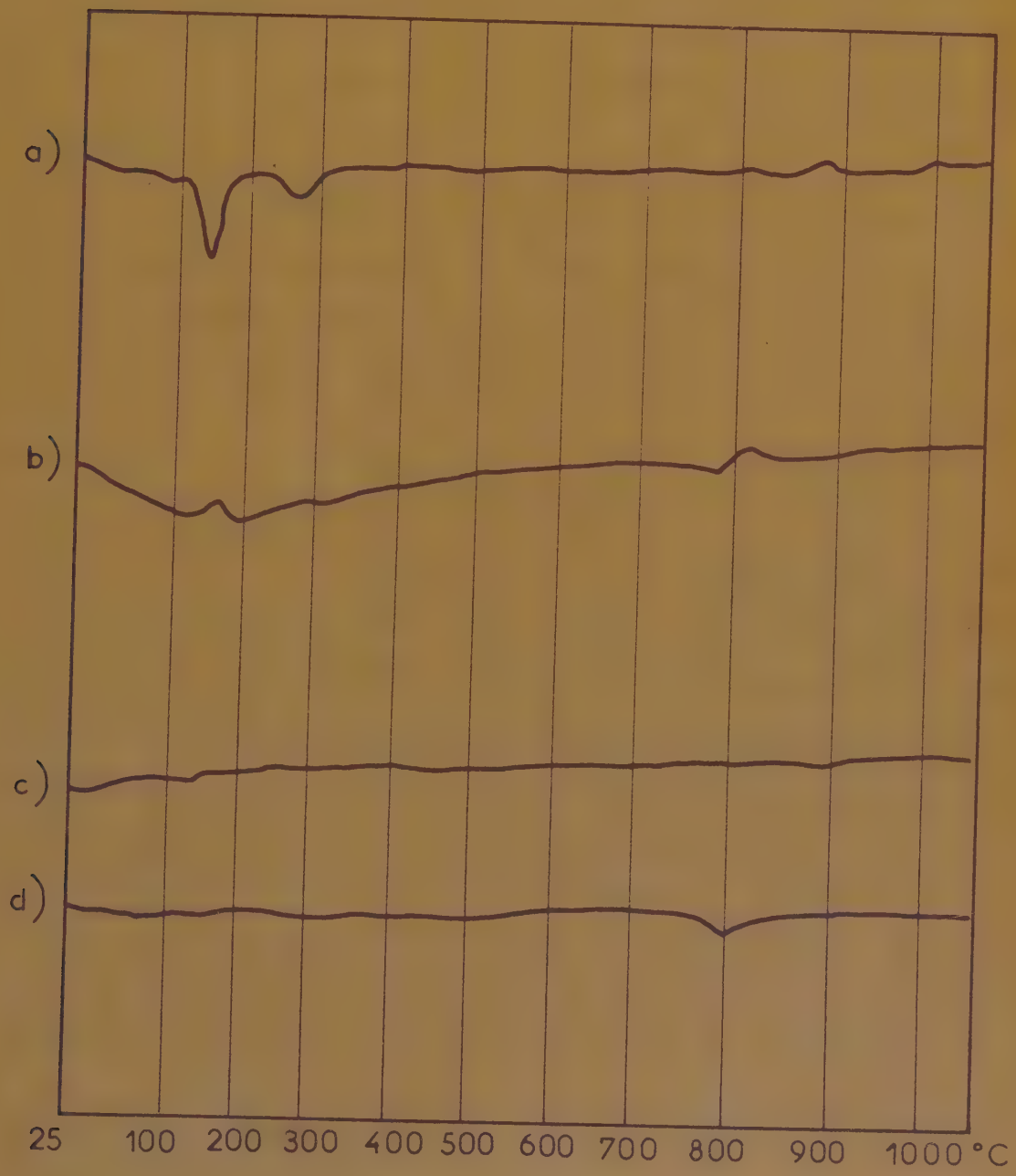


Figure 8

Les phénomènes thermiques relevés sur la courbe (a) correspondent à des réactions endothermiques liées à :

- un départ d'eau d'adsorption externe pour une température inférieure à 100 °C
- un départ d'eau interfoliaire vers 150 °C
- un départ d'eau liée au cation Mg^{++} vers 270 °C (courbe a)
- un départ d'eau de constitution aux alentours de 850 °C.

Le pic exothermique relevé vers 880 °C, correspond à une recristallisation de la vermiculite en enstatite.

Les courbes (c) et (d) sont peu différentes de celle d'un mica, on note l'absence d'eau interfoliaire.

C) ANALYSE CHIMIQUE

L'analyse chimique de la phyllite est faite après attaque par le mélange HF + $H\,ClO_4$; la solution obtenue sert au dosage des principaux éléments du silicate. Pour déterminer la teneur en silice, on procède à une attaque alcaline. Le tableau V donne la composition chimique totale de cette vermiculite.

TABLEAU V

	%
SiO_2	38,89
Al_2O_3	9,68
FeO	1,89
Fe_2O_3	3,08
TiO_2	0,98
MgO	26,50
Na_2O	0,14
K_2O	4,01
H_2O structurale	5,63
H_2O totale	13,88
	99,05 %

Ces résultats sont analogues à ceux qu'ont trouvé Y. KEAY et A. WILD en 1961 sur un produit de la même origine. Une étude détaillée de la structure de cette vermiculite est en cours au laboratoire ; en première approximation M. R.LL DRED lui attribue la formule structurale développée suivante :

$$\left[(Si^{4+}_{5,80}\ Al^{3+}_{1,70}\ (4H)^{4+}_{0,50})^{IV}\ (Fe^{2+}_{0,24}\ Fe^{3+}_{0,34}\ Mg^{2+}_{5,37}\ Ti^{4+}_{0,11})^{VI}\ O^{-2}_{20,24}\ (OH)^{-1}_{3,60}\right]\ (Na^{+1}_{0,04}\ K^{+1}_{0,76}\ Mg^{+2}_{0,31})$$

Les résultats définitifs seront exposés dans sa thèse.

II. Généralités sur les réactions d'échanges

L'étude des réactions d'échange d'ions à haute température et sous forte pression est faite sur un minéral argileux ; dans le paragraphe A nous justifions l'emploi de telles substances. Le minéral (vermiculite) est placé dans un tube autoclave dans les conditions d'un échange en colonne, nous exposons dans le paragraphe B les principes d'étude de ces réactions. Par ailleurs, en fonction des cations contenus dans la solution de percolation nous aurons deux phénomènes distincts, soit des réactions de fixation, soit des réactions d'échange, le paragraphe C donne une interprétation thermodynamique de la différence d'affinité d'un échangeur en fonction des ions en présence. Enfin, nous soulignons dans le paragraphe D l'influence de la température et de la pression sur les conditions de la réaction.

A) LES ECHANGES CATIONIQUES DES MINERAUX ARGILEUX

Les réactions d'échange cationique des minéraux argileux ont été à l'origine de nombreux travaux. Des publications faites sur ces études nous retiendrons plus particulièrement : celles de I. BARSHAD (1948, 1950, 1954), portant sur les variations structurales de la vermiculite saturée par différents cations, celle de G.F. WALKER (1959) intéressant la cinétique des réactions d'échange sur ce minéral et les travaux de

R. WEY et E. WILHELM (1961).

Les minéraux argileux présentent en effet des caractéristiques qui permettent leur emploi dans des domaines inaccessibles aux résines organiques. En particulier, ces substances ont l'avantage d'être d'une stabilité remarquable quand elles sont soumises au rayonnement radioactif à l'inverse des résines organiques habituelles inutilisables dans ces conditions. Cette stabilité permet d'envisager leur usage pour la purification des eaux usées contenant des éléments biologiquement très toxiques comme le césium 137.

Les études de H. NISHITA (1956) sur la kaolinite, de G.R. FRYSINGER (1961), M.M. SCHNEPFE (1960), W. HOFFMANN et V. HOFFMANN (1961) sur la vermiculite confirment l'utilisation de ces minéraux pour épurer les effluents radioactifs.

Par ailleurs, la plupart des résines organiques habituelles sont inutilisables dès que la température des solutions dépasse 80 °C. Les minéraux argileux, particulièrement la vermiculite, présentent une résistance thermique suffisante pour qu'il soit encore possible de les employer comme échangeurs ioniques pour des températures voisines de 300 °C. Nous avons constaté qu'une surchauffe élevée sous pression de vapeur d'eau n'altérait pas les agrégats naturels de la vermiculite et lui conservait ses propriétés d'échangeur cationique. On peut donc envisager d'utiliser les argiles pour fixer les cations

radioactifs puis de procéder à une vitrification du minéral. Cette vitrification aurait pour effet d'inclure ces cations radioactifs dans des composés très peu solubles (R.E. GRIMM- 1962-)

B) LES ECHANGES EN COLONNE

Les traitements en colonne constituent le procédé le plus fréquemment utilisé pour l'étude des réactions d'échange ou de séparation. Notre colonne d'échangeur d'ions est réalisée par un remplissage de paillettes de vermiculite préalablement tamisée, saturée en ions Li^+, la solution à traiter est injectée dans le tube autoclave vertical, à l'aide de la pompe. Cette solution qui contient différents cations alcalins percole sur les paillettes.

Suivant la nature des cations contenus dans la solution, nous envisageons deux méthodes d'étude distinctes:

1° Pour les réactions d'épuration qui s'appliquent aux percolations faites avec des solutions de potasse ou de césine, le but recherché est de fixer les ions K^+ ou Cs^+. C'est donc la composition de la solution éluée qui nous intéresse pour connaître le degré de purification atteint grâce à notre appareil.

Le passage des solutions de potasse ou de césine sur la vermiculite va apporter des modifications de leurs compositions qui sont mises en évidence par un fractionnement en portions de volume déterminé. L'ensemble de ces fractions, ou éluats, contient des cations dont la concentration aura

varié au cours de l'essai ; les concentrations successives sont dosées dans ces prélèvements.

En portant sur un graphique : en abscisses, les volumes élués,

en ordonnées, le rapport concentration d'un cation alcalin dans la solution éluée sur la concentration du même cation dans la solution initiale nous déterminons une courbe désignée sous le nom de "Break through curve" (F. HELFFERICH -1962-) que nous appellerons "courbe de percement".

Ces courbes de percement nous permettent de suivre l'évolution des solutions de percolation, et nous renseignent sur la qualité de l'épuration. Par ailleurs, si les réactions d'échange sont à l'équilibre nous pouvons calculer la teneur en cations alcalins retenus par la vermiculite par simple intégration graphique de ces courbes de percement.

2° Pour les réactions d'échange, comme par exemple la réaction Vermiculite Li + $Na^{+} \rightleftharpoons$ Vermiculite Na + Li^{+} la détermination d'une courbe de percement est sans grand intérêt car elle ne présente pas d'application pratique. Nous avons étudié cette réaction en nous intéressant à son aspect thermodynamique, seul le dosage des cations alcalins contenus dans l'échangeur à l'équilibre nous a été nécessaire.

C) INTERPRETATION DE LA SELECTIVITE D'UN ECHANGEUR

H.P. GREGOR (1951) a élaboré une théorie sur la différence de sélectivité d'un échangeur vis-à-vis de différents cations.

Cet auteur se base sur les propriétés physiques des ions qui interviennent dans les réactions d'échange et assimile l'échangeur à un cylindre de volume variable maintenu sous pression par des ressorts qui reflètent l'élasticité du réseau. Pour des cations alcalins, le volume de la phase solide dépend du volume de l'ion hydraté occupant les sites d'échange, la solution contenue dans l'échangeur étant plus concentrée en cations que la solution extérieure il en résulte un transfert d'eau par osmose vers l'intérieur du matériau. Ce transfert d'eau provoque une tension π de gonflement interne qui est à l'origine d'une augmentation du potentiel chimique de chaque ion i contenu dans l'échangeur d'une quantité $\pi \bar{V}i$ ($\bar{V}i$ étant le volume molaire partiel de l'ion i dans l'échangeur). La différence de potentiel chimique due à deux ions A et B de même valence est égale à $\pi (\bar{V}a - \bar{V}b)$, l'ion le moins volumineux sera préférentiellement fixé par l'échangeur. Le tableau VI reporte les valeurs du diamètre de différents cations hydratés (E.R. NIGHTINGALE -1959-).

TABLEAU VI

Cations	Rayon cristallographique en Å	Rayon hydraté en Å
Li^+	0,60	3,82
Na^+	0,95	3,58
K^+	1,33	3,31
Rb^+	1,48	3,29
Cs^+	1,69	3,29

Il est à noter toutefois que nous ne connaissons pas les valeurs des rayons des ions hydratés à 300 °C, température à laquelle sont effectués nos essais.

D) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DE LA PRESSION

L'influence de la température sur la constante d'équilibre relative à une réaction d'échange est généralement négligeable, pourtant on note qu'un accroissement de température est suivi d'une diminution de sélectivité (B. TREMILLON -1965-). Comme pour les solutions ordinaires, le coefficient de diffusion dans l'échangeur d'ions croît avec la température, cette augmentation de mobilité des ions dans l'échangeur est plus importante que dans les solutions aqueuses. Parallèlement à cet effet, l'interaction électrostatique diminue avec la température, le

support devient moins rigide (F. HELFFERICH -1962-).

D'un point de vue pratique, les réactions d'échange d'ions à haute température s'effectuent avec une augmentation de vitesses de réactions.

La pression est généralement sans influence sur la constante d'équilibre, elle peut cependant intervenir dans le cas de la vermiculite car la fixation des différents cations entraîne une contraction de la substance.

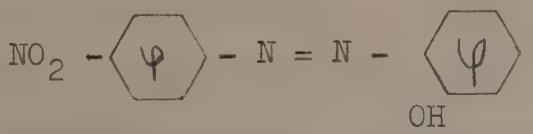
III. Résultats expérimentaux

Nous nous sommes attachés à l'étude des réactions d'échange de cations monovalents sur une vermiculite. Nous avons donc transformé la phyllite naturelle magnésienne en vermiculite lithinifère. Celle-ci nous servira de produit de départ pour nos différents essais.

A) PREPARATION DE LA VERMICULITE Li

Au contact d'une solution d'un sel de lithium à pH 7 la vermiculite brute magnésienne échange ses ions interfoliaires Mg^{++} contre des ions Li^{+}. Cette réaction lente à température ordinaire est plus rapide à 90 °C. Nous avons donc fait percoler sur des quantités importantes de vermiculite préalablement tamisée -(paillettes de 0,5-2 mm)- une solution normale d'acétate de lithium à pH 7. Pour des pH supérieurs à 7, les ions Mg^{++} sont irremplaçables, pour des ions pH inférieurs à 7 la phyllite subit des dégradations.

La lixiviation de cette colonne de vermiculite brute a été poursuivie pendant six semaines jusqu'à ce que les éluats concentrés ne contiennent plus d'ions Mg^{++} décelables au magnéson (para nitro azobenzène azorésorcinol)



La limite de sensibilité de ce réactif est de l'ordre de 12 ppm. La colonne est rincée plusieurs fois à l'eau ; au cours de ce traitement, on observe une légère désagrégation du matériau ; on recueille en effet à la fin de l'opération des paillettes de diamètre inférieur au diamètre initial.

La cinétique de ces échanges est régie par un phénomène de diffusion (G.F. WALKER -1959-). Ainsi préparée, la vermiculite contient près de 80 m.éq.g. de cations Li^+ échangeables pour 100 g de minéral calciné à 1000 °C.

B) DOSAGE DES ALCALINS

La majeure partie des travaux qui ont été faits, repose sur le dosage des alcalins. Ce dosage a été fait par spectrophotométrie de flamme sur un appareil Beckmann, modèle D.U.

Nous avons adopté une variante de la méthode proposée par R. FOUGET en 1962 (rapport C.E.A.), la mise au point du dosage appliquée à notre cas tient compte en particulier :

- de la reproductibilité de l'émission du cation alcalin,

- de l'allure des courbes en fonction de la concentration en cation alcalin, celui-ci étant seul en solution.

- de l'interférence des cations alcalins entre eux (pour de fortes concentrations en cation alcalin autre que celui que l'on dose, on détermine approximativement la concentration en cation perturbateur et on l'ajoute en quantité

équivalente aux solutions étalons),

- de l'influence du pH,

- de la variation du coefficient d'émission des alcalins en fonction de la concentration en cation NH_4^+.

Les meilleurs résultats correspondent à des teneurs respectivement inférieures à 25 ppm dans le cas de Na^+

10 ppm dans le cas de Li^+

40 ppm dans le cas de K^+

La préparation des solutions s'effectue en ajoutant à : x cm^3 de la solution à doser

4 cm^3 de $NH_4 NO_3$ à 60 % . On rajoute deux gouttes de bleu de bromothymol puis goutte à goutte une solution saturée en $(NH_4)_2 CO_3$ + $NH_4 OH$ concentré jusqu'à virage au bleu. On complète à 100 cm^3

Si la solution obtenue contient un précipité d'hydroxydes, nous procédons à une filtration ou à une centrifugation.

La plupart des réactions d'échange d'ions sont faites avec des solutions de faible concentration, ceci en raison de la capacité d'échange relativement faible par unité de volume des substances. Nous avons choisi des concentrations en cation de l'ordre de N/100 pour nos différents essais .

C) REACTIONS DE FIXATION DU POTASSIUM

La réaction V Li + $K^+ \longrightarrow$ V K + Li^+ est irréversible ; la vermiculite se transforme : à l'état K elle présente une structure fermée du type mica. Il s'agit donc d'une réaction de fixation plutôt que d'une réaction d'échange. Cette réaction nous a permis de mettre au point les meilleures conditions d'utilisation de l'autoclave à circulation continue de liquide. Nous faisons percoler sur un lit de vermiculite en colonne des solutions basiques mixtes KOH + LiOH telles que les rapports $K^+ / K^+ + Li^+$ égaux à C/C_0 prennent les valeurs C/C_0 = 1,3/4, 1/2, 1/4. La concentratiion en $(OH)^-$ étant de 2N/100.

Pour chaque essai de percolation fait pour un rapport C/C_0 fixé nous obtenons une série de prélèvements dont chacun va être analysé :

- mesure de la résistance de la solution,
- mesure du pH,
- dosage des ions K^+ et Li^+ en présence par spectrophotométie de flamme.

a) premiers essais

En opérant sur 10 g de vermiculite tamisée entre 1 et 2 mm avec un débit de la pompe de 2,3 l/h nous enregistrons les 4 courbes de percement représentées sur la figure n° 9, pour les 4 rapports C/C_0 utilisés.

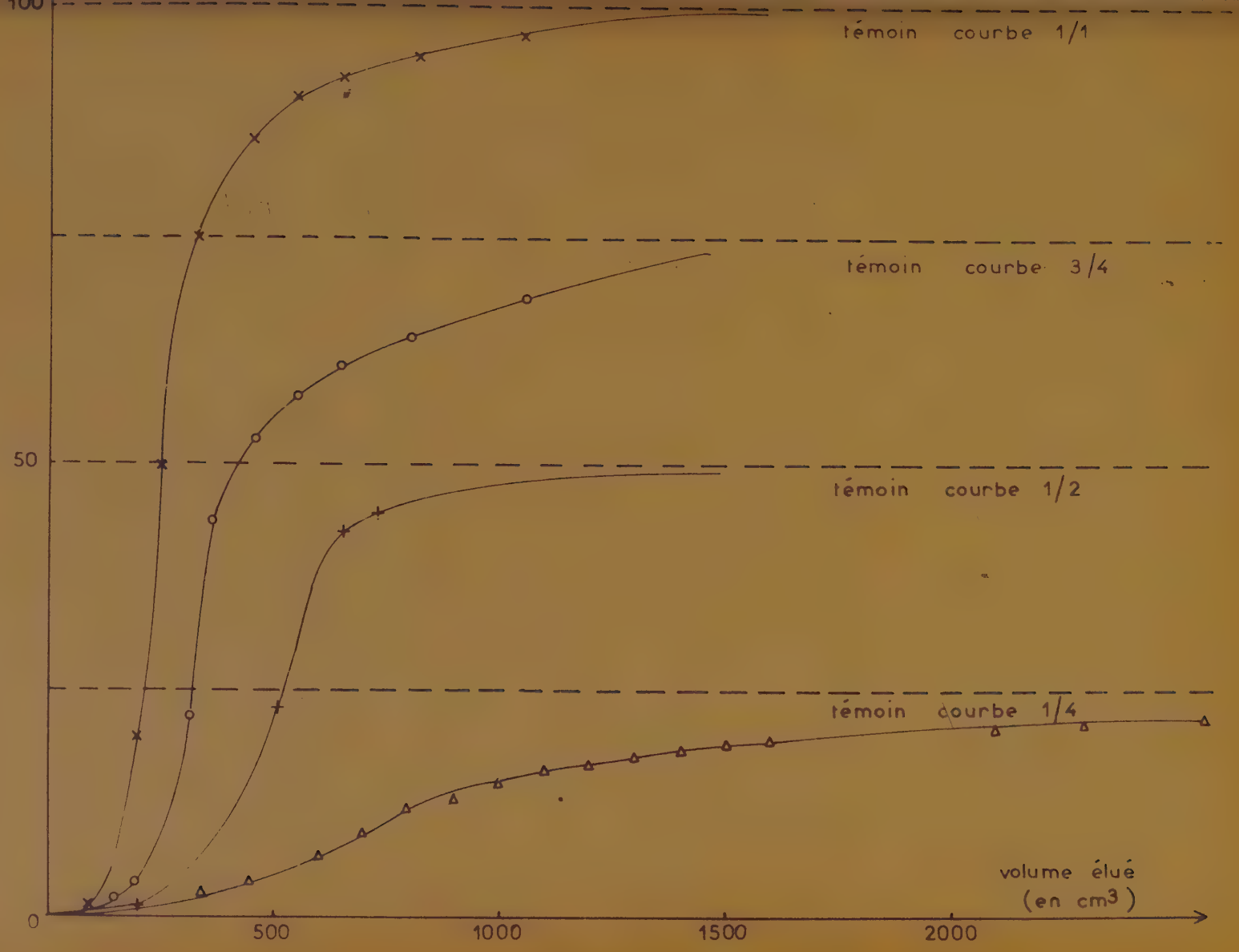

100
50
0
témoin courbe 1/1
témoin courbe 3/4
témoin courbe 1/2
témoin courbe 1/4
volume élué
(en cm3)
500
1000
1500
2000

Figure 9

On porte en abscisses les volumes élués et en ordonnées les intensités d'émission du cation alcalin en solution après percolation. Cette intensité d'émission varie linéairement en fonction de la concentration dans le domaine choisi.

Aucune des courbes de percement ne présente un palier d'adsorption de K^+ aussi court fût-il, une fixation de K correspondant sur les courbes à un palier parallèle à l'axe des abscisses.

Le temps de contact Vermiculite solution est donc trop court et l'échange ou la fixation de K^+ ne peut s'effectuer correctement dans ces conditions.

Nous avons donc procédé à une nouvelle série d'expériences en partant de produits secs, non immergés au départ et en faisant varier les facteurs suivants :

- taille des particules,
- débit,
- hauteur de colonne.

b) influence de la taille des particules

La réaction de fixation du cation K^+ est liée à un phénomène de diffusion. Une diminution de la taille des particules augmente la surface de contact échangeur-solution et devrait favoriser la vitesse de diffusion : les courbes de percement présenteraient dans ce cas des pentes plus élevées.

Sur la figure n° 10 nous comparons les courbes de percement enregistrées par des paillettes de vermiculite de taille différente : courbe (1) obtenue par une vermiculite tamisé entre 1 et 2 mm

la courbe (2) correspond à une vermiculite tamisée entre 0,5 et 1mm, les conditions étant par ailleurs :

$K^+ / K^+ + Li^+ = 0,75$

10 g de vermiculite

température = 300 °C

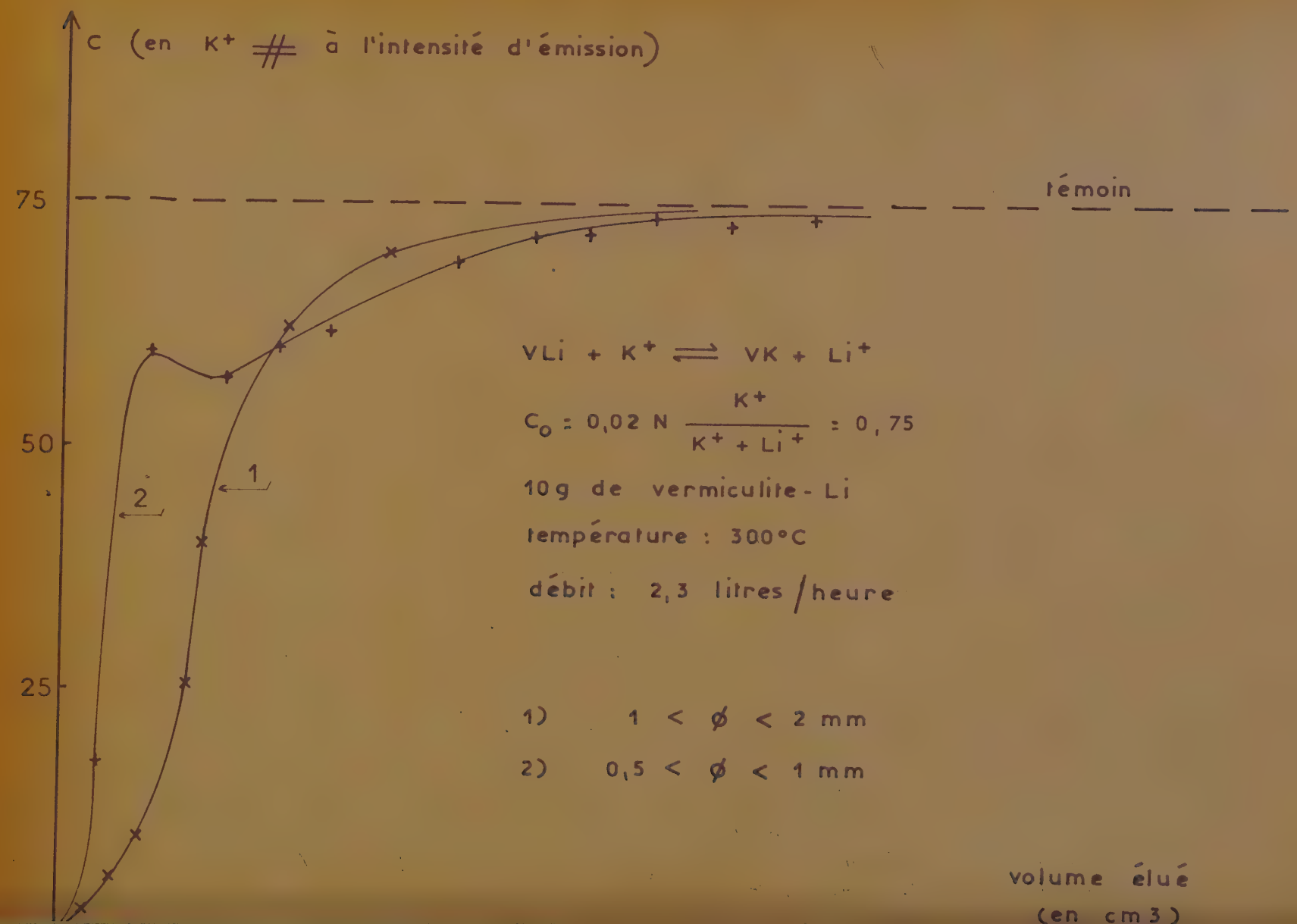
débit 2,3 l/h

On remarque que cette faible variation de taille des particules ne change pratiquement pas le phénomène. Pour vérifier l'influence de la taille des particules sur la qualité de l'épuration, il faudrait travailler avec une vermiculite de très petit diamètre ; les dimensions de notre filtre en argent ne nous permettent pas de procéder à cet essai.

c) influence du débit et de la hauteur du lit échangeur

Dans nos conditions opératoires, la solution est en écoulement continu par rapport à l'échangeur. Les échanges qui se produisent entre la phase solide et la phase liquide sont donc moindres à ceux qui se produiraient à l'équilibre. Pour atteindre cet équilibre, il faudrait que la solution demeure en contact avec la vermiculite pendant un temps important. Ce temps de contact dépend de deux facteurs :

- débit de la solution,


C (en K+ # à l'intensité d'émission)
75
50
25
témoin
VLi + K+ ⇌ VK + Li+
Co : 0,02 N K+ / (K+ + Li+) : 0,75
10 g de vermiculite - Li
température : 300°C
débit : 2,3 litres / heure
1) 1 < ø < 2 mm
2) 0,5 < ø < 1 mm
1
2
volume élué
(en cm3)

- hauteur du lit échangeur.

Sur la figure n° 11, nous avons représenté les courbes de percement obtenues pour 2 débits : la courbe n° (1) correspond à un débit de 1,12 l/h, à la courbe n° (2) correspond un débit de 2,30 l/h ; les conditions opératoires étant par ailleurs : $K^+/ K^+ + Li^+ = 0,75$

10 g de vermiculite tamisée entre 0,5 et 2 mm

température 300 °C.

Pour un débit faible la retenue est de l'ordre de 85 % jusqu'à 500 ml : pendant un certain temps on sort une solution nettement moins riche en K^+.

Les courbes (1) et (2) de la figure n° 12 illustrent l'influence de la quantité de vermiculite sur la retenue du K : la courbe (1) est obtenue en travaillant sur 10 g de vermiculite ; la courbe (2) sur 40 g de vermiculite. Les autres conditions sont les suivantes :

- $K^+ / K^+ + Li^+ = 0,25$
- vermiculite tamisée entre 1 et 2 mm,
- débit 2,3 l/h,
- température 300 °C

Pour une prise de 40 g d'échangeur on atteint 90 % d'élimination.

Ces essais mettent en évidence le rôle prépondérant joué par le temps de contact. Pour une colonne de

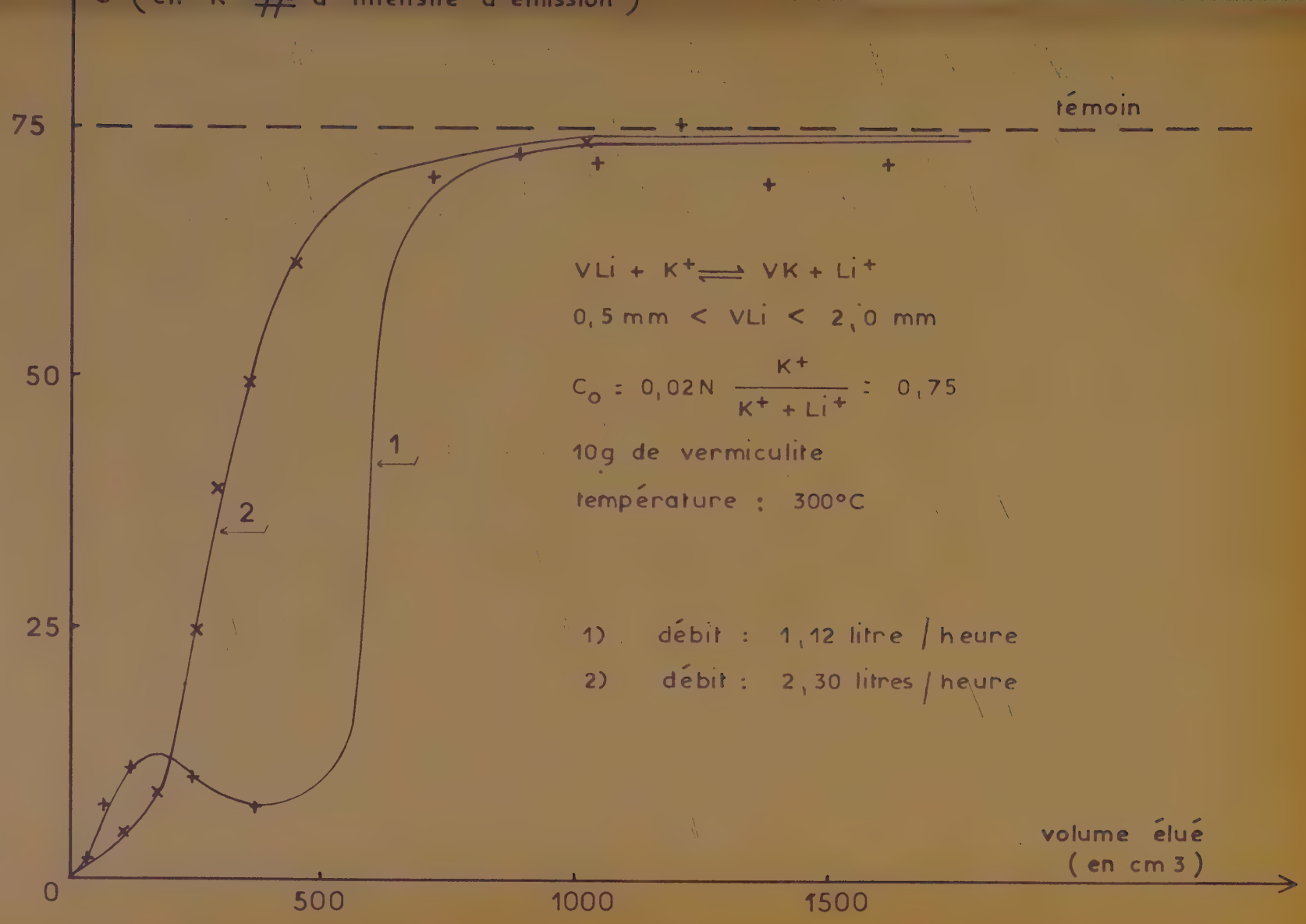

(en K # d'intensité d'émission)
75
50
25
0
500
1000
1500
témoin
$VLi + K^+ \rightleftharpoons VK + Li^+$
$0,5\ mm < VLi < 2,0\ mm$
$C_o : 0,02N \frac{K^+}{K^+ + Li^+} : 0,75$
10g de vermiculite
température : 300°C
1
2
1) débit : 1,12 litre / heure
2) débit : 2,30 litres / heure
volume élué
(en cm 3)

Figure 11

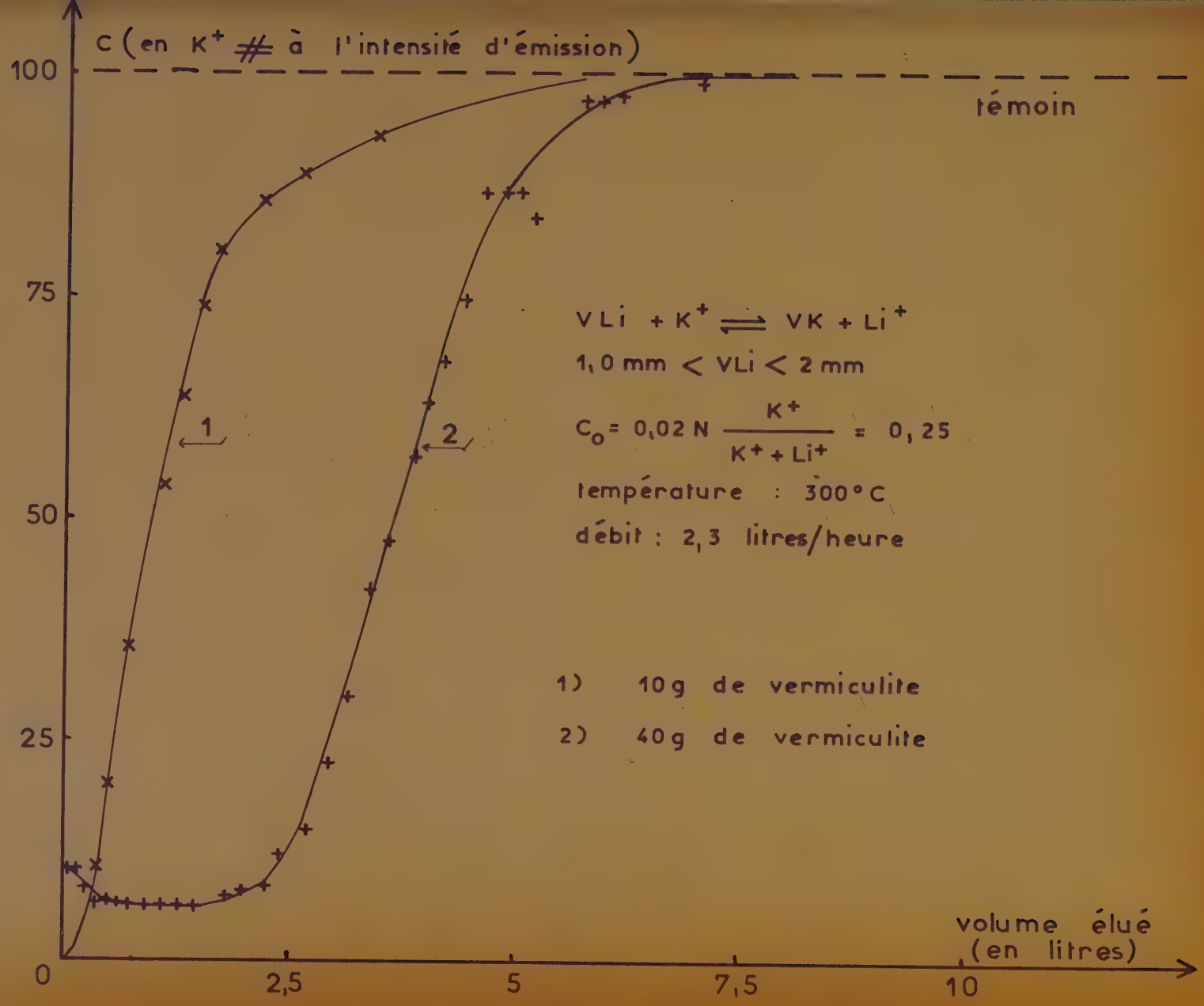

C (en K+ # à l'intensité d'émission)
100
75
50
25
0
2,5
5
7,5
10
volume élué (en litres)
témoin
1
2
VLi + K+ ⇌ VK + Li+
1,0 mm < VLi < 2 mm
Co = 0,02 N K+ / (K+ + Li+) = 0,25
température : 300°C
débit : 2,3 litres/heure
1) 10g de vermiculite
2) 40g de vermiculite

Figure 12

diamètre donné ce temps de contact dépend du rapport :

hauteur de colonne / débit

ou poids d'échangeur / débit.

Pour des rapports élevés le temps de contact est important, l'épuration se fera dans les meilleures conditions.

d) conclusion de ces essais

En fonction des résultats précédents, nous avons représenté la courbe de percement idéale (figure n° 13) obtenue en adoptant les conditions optima, c'est-à-dire :

- un débit lent 0,90 l/h
- un poids maximum d'échangeur comprimé entre les grilles (60 g) -ce qui nous permet de limiter au mieux les fuites de fluide le long des parois-.

Dans ces conditions, la retenue du potassium atteint 98 % et l'épuration s'étend sur près de 3 litres de solution. Pour mémoire, nous avons également tracé.

1° les variations du pH

2° la teneur en lithium de la solution éluante l'accord entre le lithium élué et le potassium fixé est très satisfaisant.

Dans les problèmes d'épuration en continu, la capacité d'échange d'une vermiculite n'a plus beaucoup de sens. Elle représente la limite de fixation que l'on peut atteindre en utilisant un temps de contact infini.

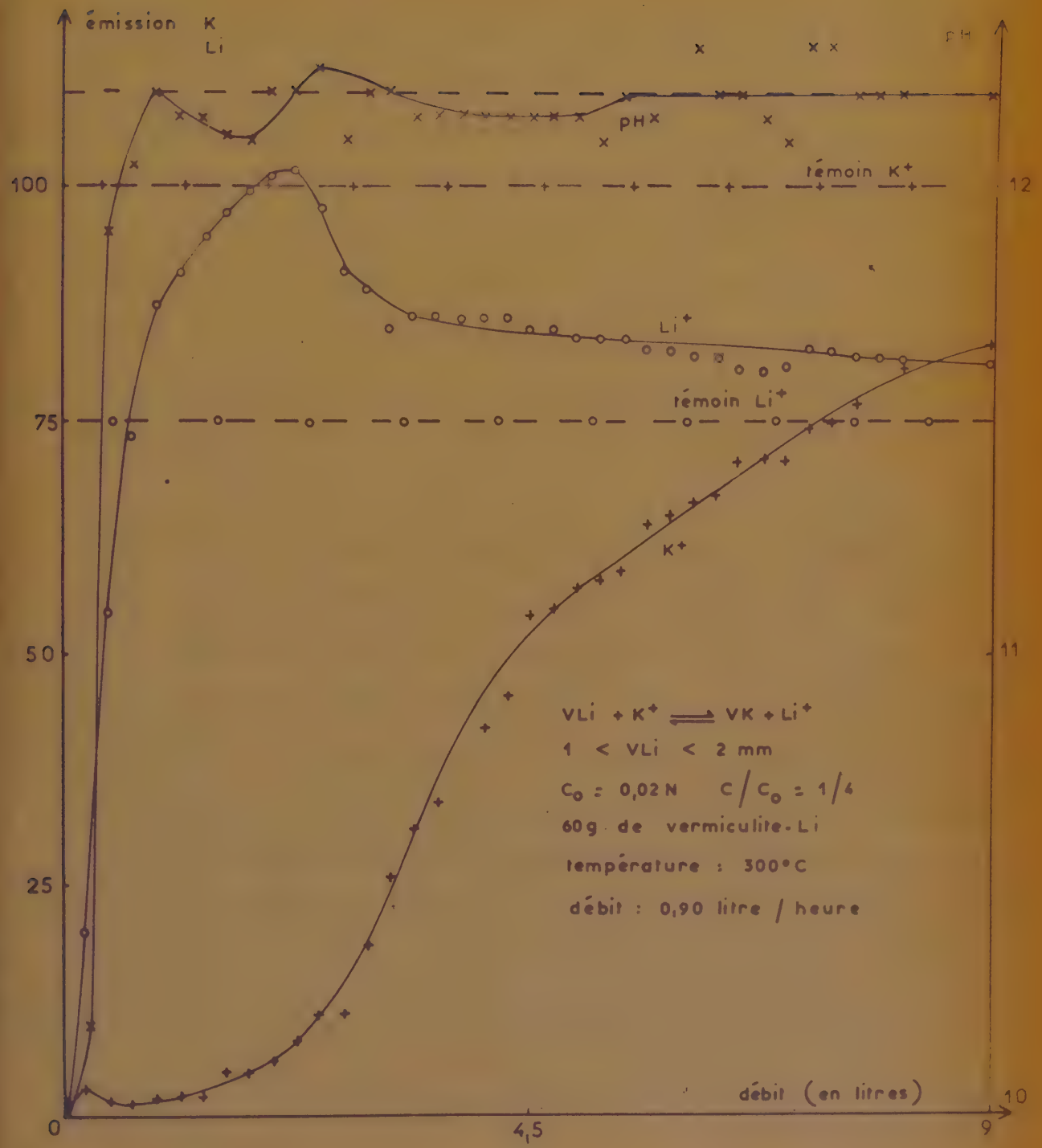

émission K
Li
pH
pH×
témoin K+
Li+
témoin Li+
K+
100
75
50
25
0
12
11
10
4,5
9
débit (en litres)
VLi + K+ ⇌ VK + Li+
1 < VLi < 2 mm
C0 = 0,02 N C / C0 = 1/4
60g de vermiculite-Li
température : 300°C
débit : 0,90 litre / heure

Figure 13

Pour des conditions opératoires normales, à temps de contact fini, il vaut mieux faire intervenir la notion de capacité de fixation pour un taux d'épuration donné.

Nous trouvons ainsi :

- pour un taux d'épuration de 90 % (la solution contient au maximum 10 % du potassium initial) la capacité de fixation de la vermiculite est de 17 m.éq.g. pour 100 g de vermiculite séchée à 50 °C soit 1/4 de la capacité d'échange cationique.
- pour un taux d'épuration de 95 % la capacité de fixation de la vermiculite est de 14 m.éq.g. pour 100 g de vermiculite séchée à 50 °C.

N.B. La vermiculite est préchauffée à 300 °C avant injection de la solution à épurer. Lors de ce chauffage, la vermiculite perd de l'eau comme le montrent les courbes d'Analyse Thermique Différentielle (figure n° 8). Ainsi séchée, la vermiculite est d'abord inactive, puis se réhydrate au début des essais, et ne reprend ses pleines fonctions d'échangeur qu'après réhydratation. L'existence du pic observé sur les courbes des figures N°s 10, 11, 12, 13, serait liée à ce phénomène.

D) REACTION DE FIXATION DU CESIUM

L'étude de la fixation du cation césium par la vermiculite a intéressé de nombreux chercheurs. Des plus récentes publications, nous retenons celle de V.V. FOMIN (1965) et celle de B.L. SAWHNEY (1966) concernant un échange fait à haute température (230 °C) et sous pression (30 atmosphères).

Le comportement du cation césium est analogue au cation potassium, mais l'hydratation plus faible du césium permet de prévoir une fixation encore plus facile de ce cation dans les sites interfoliaires de la vermiculite. Nous avons vérifié cette hypothèse en faisant percoler une solution mixte Cs OH + Li OH sur un lit de vermiculite lithinifère.

La césine utilisée lors de cet essai a été préparée en adoptant le mode operatoire décrit dans le traité de chimie minérale de P. PASCAL (1934).

L'action d'H_2SO_4 sur le chlorure de césium nous permet d'obtenir Cs_2SO_4 précipitable dans l'alcool. Nous avons remarqué que cette précipitation est néanmoins délicate pour des solutions concentrées en Cs_2SO_4 : on observe la formation de deux phases dont l'une correspond à la solution concentrée en sel, l'autre à l'alcool. Dans ces conditions, la précipitation est amorcée par grattage le long des parois. Filtré et lavé à l'éther, le sulfate de césium est ensuite dissout dans l'eau, l'addition d'une solution de baryte permet de préparer la césine. La solution finale ne contient plus de baryum, ce que nous avons vérifié par spectrophotométrie de flamme.

Les conditions opératoires de l'essai d'échange d'ion effectué avec la césine sont par ailleurs :

- 60 g de vermiculite tamisée entre 0,5 et 1 mm,
- $Cs^+ / Cs^+ + Li^+ = 0,25$
- température = 300 °C,
- débit = 1 l/h,
- $(OH)^-$ = 2N/100.

Nous obtenons la courbe de percement de la figure n° 14. Elle présente dès le début un palier à 99 %, l'élimination se poursuivant sur plus de 4 litres de solutions.

La capacité de fixation du cation Cs^+ par la vermiculite est de 36 m.éq.g. pour 100 g de substance séchée à 50 °C, si l'on se contente d'une épuration à 90 % dans les conditions dynamiques précédentes.

La courbe de percement obtenue nous permet de déterminer le nombre de plateaux théoriques qui correspond à nos conditions opératoires. Ce nombre N de plateaux théoriques peut être déduit de la courbe par application de la relation empirique suivante :

$$N = \frac{V_{0,5} \times V_{0,159}}{(V_{0,5} - V_{0,159})^2}$$ (O. SAMUELSON -1963-)

Dans cette formule $V_{0,5}$ est le volume d'éluat correspondant à un rapport $C/C_o = 0,5$; $V_{0,159}$ est le volume d'éluat pour un rapport $C/C_o = 0,159$.

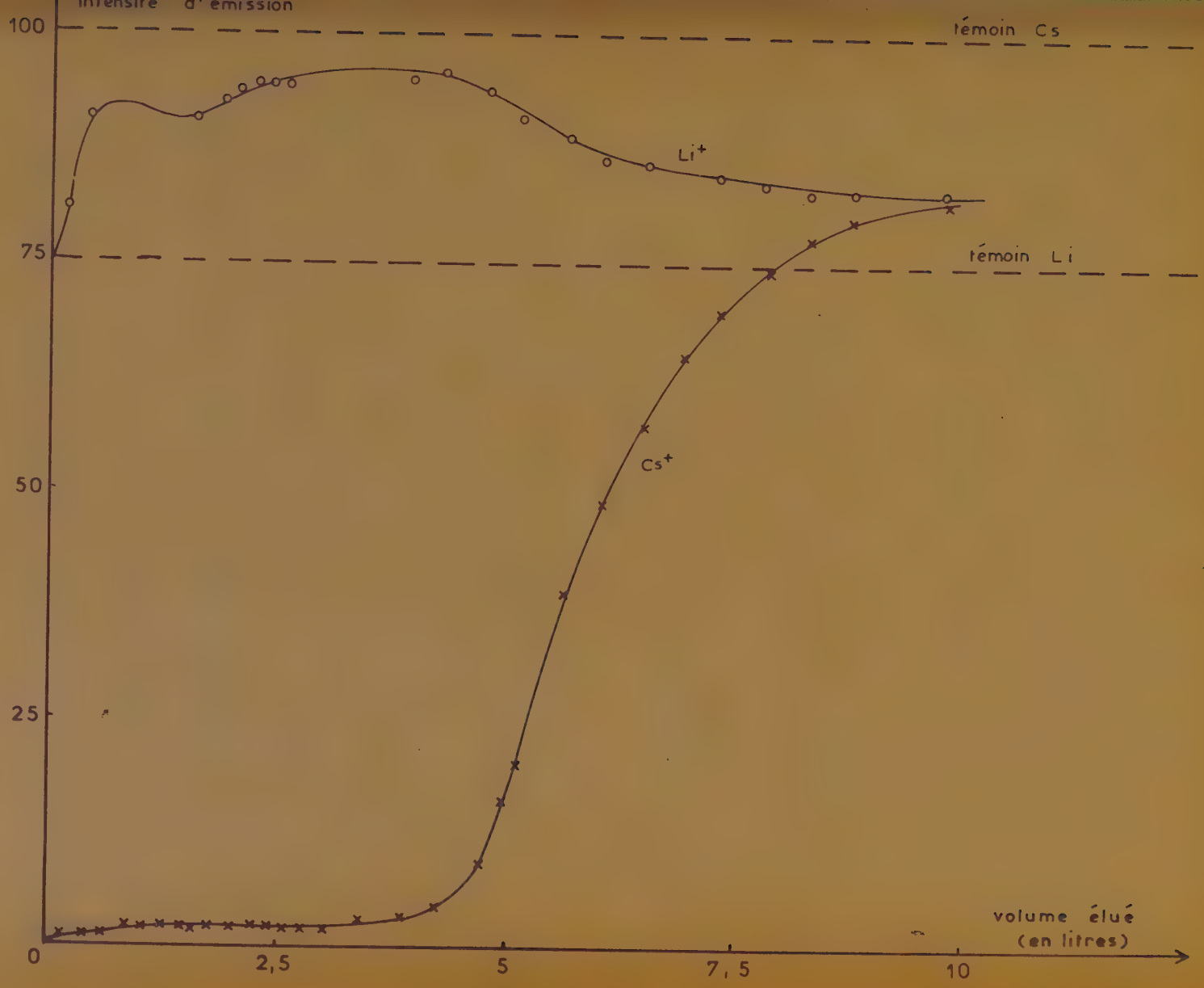

intensité d'émission
100
75
50
25
0
témoin Cs
témoin Li
Li+
Cs+
2,5
5
7,5
10
volume élué
(en litres)

Figure 14

La détermination graphique de ces valeurs nous fournit :

$$V_{0,5} = 12$$

$$V_{0,159} = 9,7$$

soit :

$$N = \frac{12 \times 9,7}{(2,3)^2} = 22 \text{ plateaux.}$$

La hauteur d'un plateau théorique est la fraction: hauteur de colonne rapportée au nombre total de plateaux.

Dans notre essai, cette hauteur est égale à $\frac{16,5}{22}$ cm, soit 0,75 cm.

Cette méthode de détermination reste néanmoins approximative. Pour la réaction d'échange étudiée, la hauteur de colonne est dix fois plus importante que le diamètre moyen des paillettes engagées. On considère généralement qu'un plateau dont la hauteur est égale à trois fois le diamètre des particules est extrêmement bon. Une réduction du débit de la pompe pourrait le cas échéant nous rapprocher de ce résultat.

E) REACTION D'ECHANGE DU SODIUM

En présence des cations K^+ ou Cs^+ la vermiculite lithinifère donne lieu à un phénomène de fixation. Dans ces conditions nous avons pu épurer des solutions qui contenaient ces cations en substituant K^+ ou Cs^+ par Li^+. Pour suivre cette épuration nous avons analysé les éluats ce qui nous a permis de mettre en évidence le taux de cations épurés en fonctionnement dynamique. Contrairement à ces ions, le cation Na^+ n'est pas fixé d'une manière irréversible par la vermiculite, nous avons une véritable réaction d'échange cationique entre la phase solide et la phase liquide. Cette réaction d'échange n'autorise pas d'épuration en continu, nous n'avons donc pas étudié les courbes de percement mais nous sommes intéressés à son aspect thermodynamique.

1° Etude de la réaction

Nous faisons percoler sur 10 g de vermiculite Li^+, tamisée entre 0,5 et 1 mm, comprimée dans le tube autoclave, des solutions mixtes Na^+ / $Na^+ + Li^+ = c/C_o$ dont le rapport prend les valeurs successives égales à 1, 3/4, 1/2, 1/4 ; la concentration c/C_o est de 2N/100 en $(OH)^-$.

Le tube autoclave est chauffé à 300 °C, l'équilibre de la réaction est atteint quand la solution éluée admet la même composition que la solution initiale. Le même mode opératoire s'applique à la réaction inverse pour laquelle nous

partons de vermiculite saturée en ions Na^+.

Lors de ces réactions, pour chacune des valeurs C/C_o nous échangeons un certain taux de cations Li^+ par des cations Na^+; pour connaître la concentration q de ces cations dans la vermiculite on détruit le minéral par attaque $HF + HCl\ O_4$. Dans la solution obtenue nous dosons Na^+ et Li^+ par spectrophotométrie de flamme.

Nous avons construit sur la figure n° 15 les isothermes d'adsorption à 300 °C en exprimant q/Q en fonction de C/C_o.

Nous désignons par :

- q : la concentration de Na dans le silicate,
- Q : la capacité d'échange cationique du silicate (= $\Sigma\ Na^+ + Li^+$ / silicate)
- C : la concentration du cation Na^+ dans la solution
- C_o : la concentration totale $Na^+ + Li^+$ dans la solution.

L'allure des courbes aller et retour nous montre le bon accord entre la réaction directe et la réaction inverse. Comme ces courbes se distribuent au-dessus de la première diagonale, la réaction est favorable dans le sens de la fixation du cation Na^+.

Ces deux isothermes d'adsorption sont analogues à celles qu'avait obtenu E. WILHELM à 80 °C, elles sont différentes de celles qu'il avait réalisé à 300 °C. Pour cette température, il avait travaillé en discontinu en utilisant la

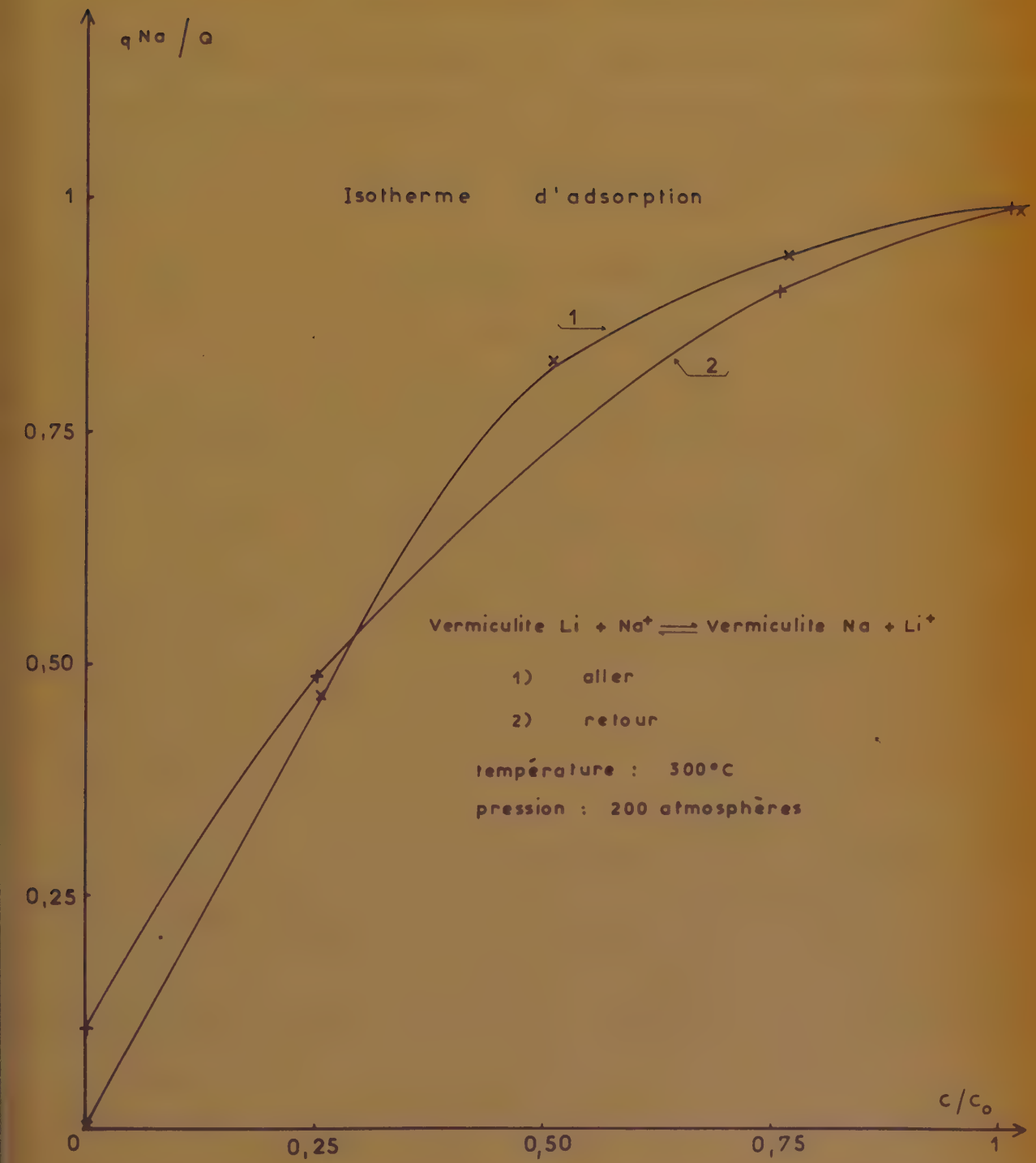

q_{Na} / Q
Isotherme d'adsorption
1
0,75
0,50
0,25
0
0,25
0,50
0,75
1
c/c_o
1
2
Vermiculite Li + Na^+ ⇌ Vermiculite Na + Li^+
1) aller
2) retour
température : 300°C
pression : 200 atmosphères

Figure 15

méthode des contacts successifs, par ailleurs la réversibilité du phénomène n'avait pas été vérifiée.

Comme le produit de départ est le même et que nos essais font apparaître une augmentation du pourcentage de Na retenu dans la vermiculite il faut en déduire que notre appareillage nous a permis une meilleure approche de l'état d'équilibre.

2° Application thermodynamique

Cette réaction d'échange :

$$\text{Vermiculite Li} + Na^+ \rightleftharpoons \text{Vermiculite Na} + Li^+$$

est caractérisée par la constante d'équilibre :

$$K_{th} = \frac{(Na)_{sil} \cdot (Li)_{sol}}{(Na)_{sol} \cdot (Li)_{sil}} \times \frac{\gamma Li^+}{\gamma Na^+} \times \frac{fNa^+}{fLi^+}$$

dans cette formule on désigne par :

$(Na)_{sil}$: la concentration du cation Na dans la phase solide

$(Li)_{sil}$: " " " " Li " " " "

$(Na)_{sol}$: " " " " Na " " " liquide

$(Li)_{sol}$: " " " " Li " " " "

γ Li, Na : coefficients d'activité ionique en solution aqueuse

fLi, Na : coefficients d'activité ionique dans le silicate

En utilisant les variables pratiques précédemment décrites on peut exprimer cette constante d'équilibre sous la forme :

$$K_{th} = \frac{(1 - C/C_o)\ (q/Q)}{(1 - q/Q)\ C/C_o} \times \frac{\gamma Li}{\gamma Na} \times \frac{fNa}{fLi}$$

Nous travaillons à force ionique constante avec des solutions diluées, nous pouvons donc assimiler le rapport $\gamma Li / \gamma Na$ à l'unité.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre s'écrit :

$$K_{th} = \frac{(1 - C/C_o)\ (q/Q)}{(1 - q/Q)\ (C/C_o)} \times \frac{fNa}{fLi}$$

ou $K_{th} = K_{apparent} \times \frac{fNa}{fLi}$ avec $K_{apparent} = \frac{(1 - C/C_o)\ (q/Q)}{(1 - q/Q)\ (C/C_o)}$

Les coefficients d'activité ionique $f_{Li,\ Na}$ sont inaccessibles à l'expérience ; l'application du raisonnement thermodynamique proposé par G.L. GAINES et H.C. THOMAS (1953) que nous citerons ultérieurement, nous permet par intégration graphique des courbes $\log K_{apparent}$ en fonction de q/Q de déterminer la constante thermodynamique de cette réaction d'échange.

Les valeurs expérimentales lues sur les isothermes d'adsorption nous permettent de calculer les différentes valeurs de $K_{apparent}$ et de tracer les deux courbes $\log K_{apparent}$ en fonction de q/Q (figure n° 16).

Nous obtenons ainsi pour cette constante les valeurs suivantes :

$K_{aller} = 1,95$

$K_{moyen} = 2,03$

$I/K_{retour} = 2,12$

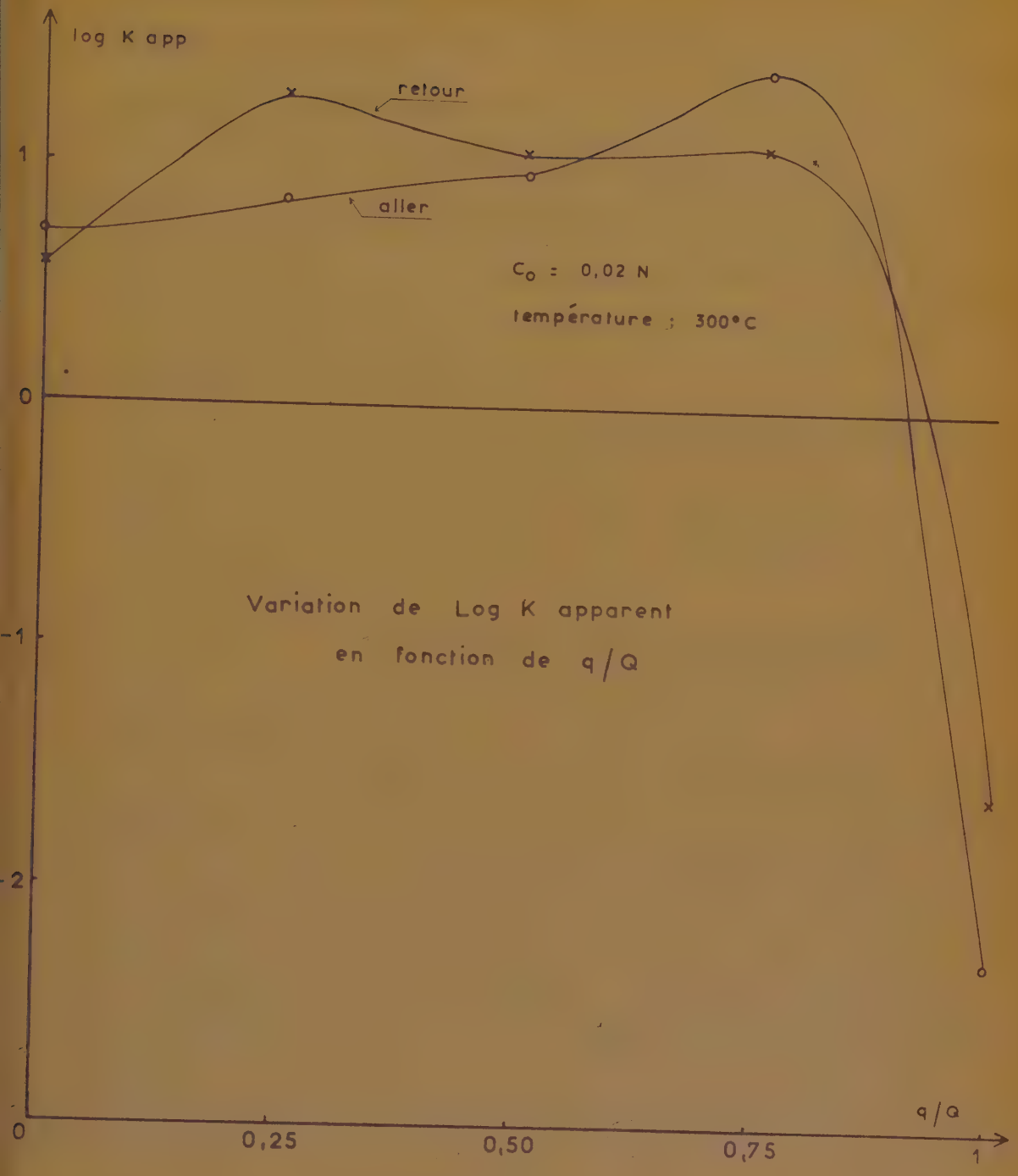

log K app
retour
aller
1
0
-1
-2
C_o = 0,02 N
température : 300°C
Variation de Log K apparent
en fonction de q/Q
0
0,25
0,50
0,75
1
q/Q

Figure 16

Pour cette même réaction E. WILHELM avait trouvé K = 2,23 à 80 °C. Notre valeur n'est guère différente de la sienne. Il faudrait en déduire qu'à partir de cette température K_{th} reste constant et par conséquent ΔG.

Rappelons que l'échange d'ions pour un couple de cations de même valence dépend du rapport du rayon ionique des ions hydratés. On peut interpréter toute variation de la constante K_{th} en fonction de la température comme une variation du rapport des ions hydratés.

Dans cette hypothèse et compte tenu de la constance de K_{th} il faudrait admettre que le rapport r_{Li^+} / r_{Na^+} reste sensiblement constant entre 80 °C et 300 °C.

3° Le raisonnement thermodynamique de G.L. GAINES et H.C. THOMAS

Soit un échangeur de cations minéral (silicate) saturé d'ions A de valence α^+. Il est mis au contact d'une solution contenant des cations B de valence β^+. Il y a échange d'ion la réaction est équilibrée :

$$\beta A^{\alpha+} / \text{silicate} + \alpha B^{\beta+} / \text{solution} \rightleftarrows \beta A^{\alpha+} / \text{solution} + \alpha B^{\beta+} / \text{silicate}$$

La répartition des ions dans le silicate et dans la solution à l'équilibre se calcule à l'aide des lois classiques de la thermodynamique, à savoir $\Delta G = 0$ où ΔG correspond à la variation d'enthalpie libre.

On peut ainsi appliquer la loi d'action de masse à cette réaction en utilisant au lieu des concentrations, les activités des ions dans les différentes phases.

$$K = \frac{a^{\beta}\,A/Sol.\ a^{\alpha}\,B/sil.}{a^{\beta}\,A/sil.\ a^{\alpha}\,B/sol.} = \frac{[A/sol.]^{\beta}\ [B/sil.]^{\alpha}}{[A/sil.]^{\beta}\ [B/sol.]^{\alpha}} \cdot \frac{\gamma_A{}^{\beta}}{\gamma_B{}^{\alpha}} \cdot \frac{f_B{}^{\alpha}}{f_A{}^{\beta}}$$

où K = constante d'équilibre thermodynamique,

a_i = activité des ions dans les phases,

[ ] = concentration des ions dans les phases,

γ_i = coefficient d'activité ionique en solution aqueuse,

f_i = coefficient d'activité ionique dans le silicate.

Les coefficients d'activité ionique dans le silicate (f_i) sont inaccessibles à l'expérience. On ne peut calculer qu'une constante apparente.

$$K = \frac{(A.sol)^{\beta}\ (B.sil)^{\alpha}}{(B.sol)^{\alpha}\ (A.sil)^{\beta}} \cdot \frac{\gamma_A{}^{\beta}}{\gamma_B{}^{\alpha}}$$

On en déduit :

$$K = K_{apparent}\ \frac{f_B{}^{\alpha}}{f_A{}^{\beta}} \qquad (1)$$

G. L. GAINES et H.C. THOMAS obtiennent une nouvelle expression de la constante d'équilibre thermodynamique K en utilisant en plus la relation de GIBBS-DUHEM appliquée à la phase solide

$$\Sigma n_i\, d\mu_i = 0 \qquad (2)$$

où n_i = nombre de moléculegrammes de l'espèce i

μ_i = potentiel chimique de cette même espèce.

Ils assimilent le silicate, les ions A et B et le solvant aqueux à un système homogène ; ceci exige l'inaltérabilité structurale du silicate.

Ainsi en expliquant (1), en prenant sa dérivée logarithmique, et en la combinant judicieusement à (2), on arrive à exprimer K en fonction de termes accessibles à l'expérience.

$$\log K = (\alpha - \beta) + \int_0^1 \log K_{apparent}\, d\,(B/sil.) + \alpha\beta \int_a^b n_s\, d(\log a_s)$$

où s = indice solvant, a et b sont deux limites d'intégration.

Lors de cette déduction, certaines approximations ont été faites ; en particulier, on doit choisir comme état de référence correspondant à la limite d'intégration l'état du silicate saturé uniquement d'ions $A^{\alpha+}$ et en équilibre avec une solution infiniment diluée de $A^{\alpha+}$ (et de même pour B). En fait, a correspond à un silicate saturé en ions $A^{\alpha+}$ en équilibre avec une solution de concentration donnée en $A^{\alpha+}$ (concentration régie par les conditions de l'expérience), de même pour b.

Les intégrations :

$$\int_0^1 \log K_a\, d(B/sil) \quad \text{et} \quad \int_b^a n_s\, d(\log a_s)$$

devront également se faire à force ionique constante pour ne pas

avoir de variation du rapport $\gamma A / \gamma B$ inclus dans K apparent.

Pour un échange entre ions de même valence la formule se simplifie. On peut même en première approximation négliger la seconde intégrale (surtout en absence de données sur a_s).

Nous utiliserons finalement l'expression

$$\log K = \int_0^1 \log K \text{ apparent } d(B/sil.)$$

III^{ème} Partie : APPLICATION DE L'APPAREIL A L'ETUDE DE REACTIONS DE SYNTHESE HYDROTHERMALE

L'appareil que nous avons mis au point nous a permis de réaliser d'une manière continue une épuration de solutions alcalines sur un lit de vermiculite à 300 °C.

Cette épuration qui est particulièrement intéressante pour le cation césium, s'applique également au cation potassium.

En présence de cations sodium, la vermiculite lithinifère ne donne plus lieu à une réaction de fixation, mais à une réaction d'échange cationique.

Alors que les vermiculites, silicates magnésiens phylliteux, ne présentent que des réactions d'échange d'ions, les zéolites, silicates alumineux à charpente tridimensionnelle de tétraèdres $Si\,O_4^{4-}$ et $Al\,O_4^{5-}$, peuvent réagir de différentes manières. Leurs propriétés de tamis moléculaires permettent de les employer pour le fractionnement de composés gazeux (nombreux brevets des compagnies pétrolières.)

On peut d'autre part remplacer certains cations de ces zéolites par différents ions : des réactions d'échange mettant en jeu des cations tels Ag^+, Li^+, K^+, Tl^+, Rb^+, Cs^+,... ont été faites sur des minéraux très divers. Les essais de R.M. BARRER , R.F. BARTHOLOMEW et L.V.C. REES (1963) sur les chabazites, de R.M. BARRER et J.D. FALCONER (1956) sur la sodalite

confirment les propriétés des zéolites comme échangeurs d'ions. Ces réactions s'effectuent sans destruction du réseau cristallin.

Enfin, les zéolites permettent de synthétiser de nouvelles phases. Ainsi, par simple chauffage à 200 °C en présence de solutions concentrées de KCl, R.M. BARRER, L. HINDS et E.A.D. WHITE (1953) transforment l'analcite $Na\ Al\ Si_2\ O_6,\ H_2O$ en leucite $K\ Al\ Si_2\ O_6$. Des études analogues ont été faites par S. SCAVNICAR et G. SABATIER (1957) sur des feldspaths alcalins, et par G. DEBRON (1965) sur la leucite et la néphéline.

Pour ces différentes réactions les techniques employées varient de la simple percolation à la fusion en passant par des conditions de synthèse hydrothermale.

Notre appareil nous permet de combiner la percolation avec les conditions de synthèse hydrothermale ; nous avons des possibilités d'utilisation très diverses liées à la présence d'un grand nombre de variables :

- nature du cation engagé,
- nature du sel de ce cation : certains anions orientent les réactions pour former dans des conditions identiques des composés différents (thèse J.L. GUTH -1964-),
- concentration de la solution,
- temps de percolation, débit, température, pH, etc...

Nous avons limité nos travaux à l'étude de quelques cas particuliers. Lors d'un premier essai nous faisons

percoler une solution de lithine sur un lit d'hydroxysodalite ; cette expérience nous permet de synthétiser une zéolite à base de lithium. Pour connaître le domaine de formation de cette zéolite nous avons étudié une portion du diagramme Li_2O, SiO_2, Al_2O_3, H_2O et nous avons mis au point différents modes de préparation de cette substance. Enfin, après avoir signalé quelques caractéristiques de ce minéral, nous procédons à d'autres essais de percolation à haute température sur cette zéolite.

I. Percolation d'une solution lithinifère sur l'hydroxysodalite

Nous avons choisi l'hydroxysodalite comme produit de départ en raison de la facilité de synthèse de cette zéolite.

A) MINERAL DE DEPART

Tous les minéraux du groupe de la sodalite $Na_8\ Al_6\ Si_6\ O_{24}\ Cl_2$ cristallisent dans le système cubique. Une structure a été proposée par PAULING L. (1930), l'élément de base de la charpente tridimensionnelle est constitué par des cycles de six tétraèdres SiO_4 et AlO_4.

L'assemblage de huit de ces cycles, deux par deux perpendiculaires aux quatre grandes diagonales d'un cube, conduit à la charpente de la maille élémentaire.

Pour la synthèse de l'hydroxysodalite $Na_8\ Al_6\ Si_6\ O_{24}\ (OH)_2, xH_2O$ nous avons adopté le mode de préparation

proposé par J.L. GUTH.

Un mélange de silice Merck, d'alumine Merck, de soude Prolabo, et d'eau dans les rapports I/I/7,5/40 est chauffé en autoclave à 325 ° C pendant huit jours, nous obtenons des cristaux bien formés de 50 microns environ. Cette hydroxysodalite synthétique, possède des propriétés d'échangeur ionique et moléculaire.

B) MODE OPERATOIRE

Nous faisons percoler sur 50 grammes d'hydroxysodalite une solution de lithine 2N/100. Le débit de l'appareil est fixé à 0,4 litres/heure, la percolation a été poursuivie pendant trois jours, la température est maintenue à 200 °C.

La taille du produit de départ est trop faible pour que la grille en argent jouant le rôle de filtre soit efficace, nous avons recouvert notre produit d'une double épaisseur de toile de lin écrue. Au début des essais cette toile évite l'entraînement du matériau, quand le débit s'est stabilisé ce filtre est superflu, la solution alcaline le dissout peu à peu.

C) PRODUITS OBTENUS

A la fin de l'essai les produits de réaction sont lavés à l'eau distillée à pH 7, séchés à l'étuve, puis étudiés par diffraction des rayons X et examen au microscope.

Nous avons relevé l'existence

- d'hydroxysodalite conforme au produit de départ,
- d'analcite Na Si_2 AlO_6, H_2O bien cristallisée,
- de traces d'une zéolite "A" lithinifère, Li Al SiO_4, H_2O, visible au microscope.

Cette réaction est effectuée dans des conditions de synthèse hydrothermale, on peut admettre que nous avons une mise en solution partielle du produit de départ suivie de la synthèse en continu d'analcite et de zéolite "A" ; les éluats contiennent de l'aluminium, du sodium et du lithium.

La présence d'un alumino silicate de lithium nous a conduit à étudier le diagramme Li_2O, Al_2O_3, SiO_2, H_2O afin de connaître ses conditions de formation.

II. Etude partielle du diagramme SiO_2, Al_2O_3, Li_2O, H_2O à 270 °C

Le nombre de variétés minérales naturelles à base de silice, d'alumine et de lithium est relativement restreint. L'eucryptite Li Al SiO_4, le spodumène Li Al Si_2O_6 et la pétalite Li Al Si_4O_{10} sont les minéraux les plus courants, à côté desquels il faut signaler l'existence de micas contenant du lithium tels la lépidolite,

$K_4\ Li_6\ Al_6\ |(F, OH, O)_2\ \ Al\ Si_3O_{10}|_4$

et la zinnwaldite,

$K\ (Li, Fe^{III}, Al)_3\ |(OH)_2\ \ Al\ Si_3\ O_{10}|$ (P. RAMDOHR -1967-).

Le seul minéral naturel lithinifère à propriétés de zéolite connu à ce jour est la bikitaite Li Al $Si_2\ O_6$, H_2O découvert par C.S. HURLBUT (1957).

La synthèse d'eucryptite, de spodumène et de pétalite a été réalisée par voie hydrothermale ou par pyrolyse par de nombreux auteurs, une étude partielle du diagramme Li_2O , Al_2O_3, SiO_2, H_2O a été entreprise par R.M. BARRER et E.A.D. WHITE (1951) dans un domaine de température variant entre 130 ° et 450 °C. Ils chauffèrent des gels Li_2O, Al_2O_3, n SiO_2, n H_2O avec n variant entre 1 et 10 ; certains de leurs essais ont été faits en présence d'un "excès" de lithine, le temps de réaction étant limité à 60 heures au maximum.

A côté des variétés précédemment décrites, ces auteurs ont observé la formation de deux nouvelles variétés à propriétés zéolitiques, désignées sous le nom de :

zéolite "A" ($Li\ Al\ SiO_4,\ 2H_2O$)

zéolite "H" ($Li\ Al\ Si_4O_{10},\ 2{,}5\ H_2O$).

Nous avons repris une étude partielle de ce diagramme en partant de mélanges de silice, d'alumine, de lithine, et d'eau, le temps de réaction est de huit jours, la température est fixée à 270 °C.

1°) Détails expérimentaux

a) Produits de départ

- Silice hydratée Merck $SiO_2,\ x\ H_2O$ (SiO_2 = 77,1%)
- Alumine hydratée Merck (mélange de gibbsite et de bayerite) $Al\ (OH)_3$
- Lithine pure hydratée Prolabo $LiOH,\ H_2O$
- Eau distillée.

b) Mode opératoire

Les essais sont réalisés en tube de cuivre d'une contenance de 15 cm^3 obturés par des bouchons en cuivre taillés en tronc de cône. Dans chacun de ces tubes, nous introduisons des quantités variables de silice et de lithine, la quantité d'eau est fixée à 4 cm^3 soit 0,222 mole, la quantité d'alumine est constante et égale à 0,194 g soit 1/400 mole.

Les rapports Si/Al prennent les valeurs suivantes : Si/Al = 1, 2, 3.

Les rapports Li/Si sont limités aux valeurs : Li/Si = 0,5 , 1, 3, 5, 8.

Nous avons représenté sur le diagramme ternaire (figure n° 17) les points figuratifs correspondant aux compositions de ces essais.

Les tubes sont disposés dans un autoclave Prolabo -sans agitation- d'une capacité de 3 litres, rempli au 1/3 de son volume avec de l'eau. La température est stabilisée à 270 °C par un régulateur de température, le thermocouple étalonné au préalable est en chromel-alumel.

Après réaction, les mélanges sont lavés à l'eau jusqu'à pH 7 puis séchés à l'étuve à 50 °C.

Remarque : Lors de ces essais on note une certaine corrosion des tubes en cuivre, particulièrement nette pour les compositions pauvres en lithine.

2°) Identification des phases solides

Les solides séchés, ont été étudiés par diffraction des rayons X suivant la méthode des poudres ; le rayonnement utilisé est le rayonnement K_α du cuivre. Nous avons employé une chambre à focalisation du type Guinier avec un monochromateur Beaudouin et ultérieurement un diffractomètre Philips. Les phases

Composition des essais

Synthèses hydrothermales Li_2O, SiO_2, Al_2O_3, H_2O

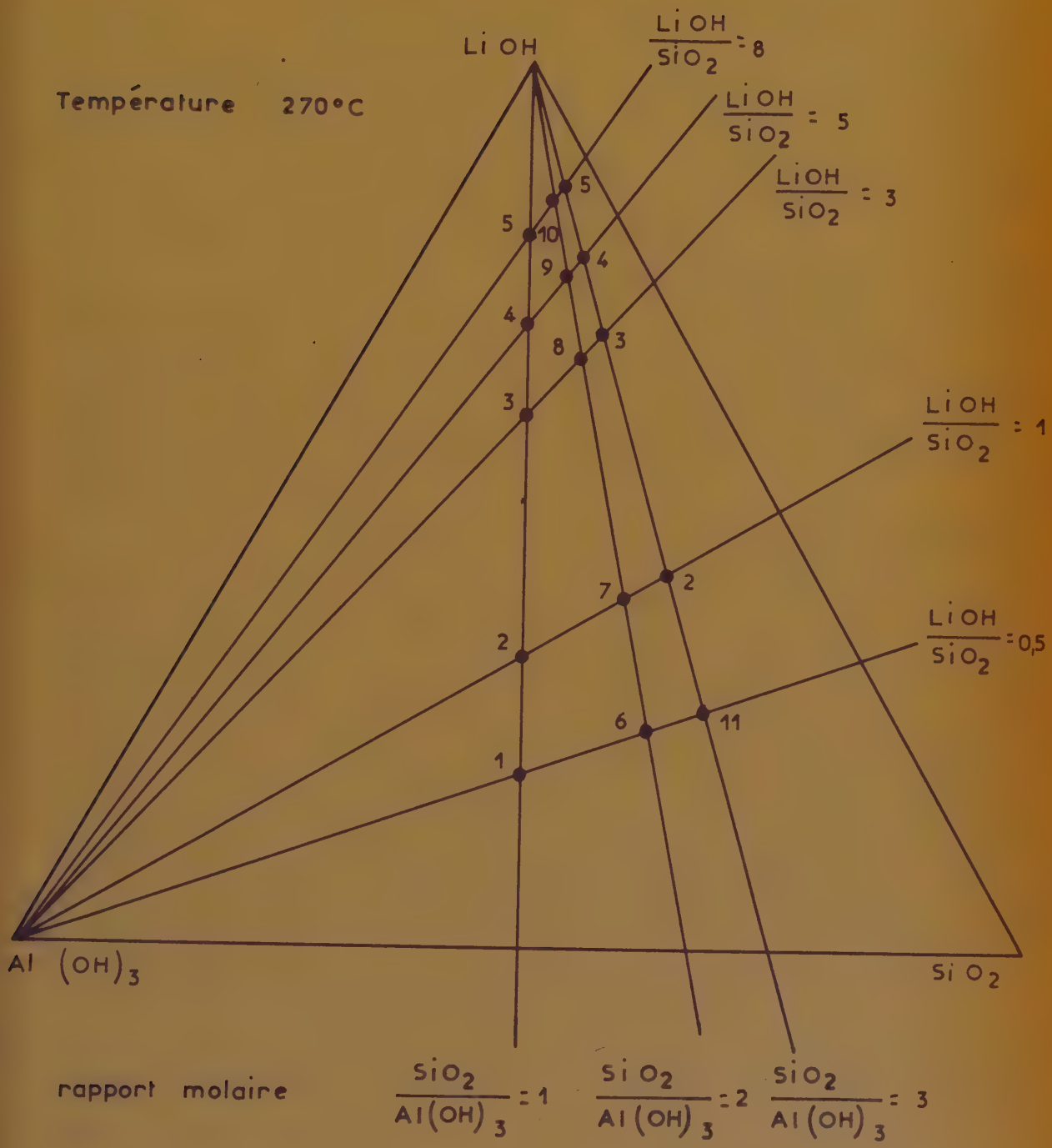


Figure 17

sont identifées à l'aide du fichier A.S.T.M. et à l'aide des diagrammes publiés par R.M. BARRER et E.A.D. WHITE.

Dans le cas de mélange de plusieurs phases solides, le grand nombre de raies de diffraction a rendu le dépouillement très ardu d'autant plus que le cliché de diffraction de la zéolite "A" fourni par les auteurs précédents présentait quelques différences avec celui que nous avons relevé.

L'examen au microscope polarisant ne nous a pas été particulièrement utile en raison de la très petite taille des cristaux obtenus. Il est vraisemblable que le temps d'expérimentation de 8 jours est encore insuffisant pour nous permettre d'atteindre l'équilibre.

Pourtant, cet examen optique nous a permis de relever -surtout dans les essais 2 et 3- l'existence de petits agglomérats cristallins dont le diamètre était voisin de 50 microns. Nous avons isolé un certain nombre de ces "boules" cristallines de manière à obtenir un cliché de diffraction de la substance pure : une partie de l'essai a été traitée plusieurs fois à l'eau chaude, après une courte décantation, nous prélevons la solution surnageante. La substance ainsi recueillie est riche en cristaux.

La séparation de ces cristaux a été effectuée à l' aide d'un micro-outil constitué par un cheveu collé dans un tube capillaire, l'opération s'avère simple et efficace dans ces conditions. La substance présente un spectre de diffraction analogue à celui de la zéolite "A".

3°) Résultats

a) Le tableau n° VII représente les résultats obtenus en fonction des différents rapports Si/Al et Li/Si. L'estimation du pourcentage des produits présents est faite au vu des clichés de diffraction, elle est très approximative. On relève dans la portion du diagramme à forte teneur en lithium, l'existence d'un produit non identifié, il pourrait s'agir d'un silicate de lithium. Pour des compositions analogues faites à température plus élevée ce composé persiste, un chauffage à 1000 °C donne naissance à un ortho-silicate de lithium Li_4SiO_4 conforme au minéral décrit par AUSTIN (1947).

b) Synthèses en présence d'anions étrangers. Certains de nos essais ont été repris en présence d'anions étrangers : I^-, Cl^-, SO_4^-, NO_3^-. Dans tous les cas, le rapport $(Anion)/(OH)^-$ était fixé à I.

Contrairement aux résultats enregistrés par J.L. GUTH dans le diagramme $Si\,O_2\ Al_2O_3\ Na_2O,\ x\ H_2O$, l'introduction de ces anions n'a pas apporté de changement à la nature des produits synthétisés ; néanmoins la zéolite "A" est apparue .. mieux cristallisée.

c) Synthèses à température plus élevée.
Quelques essais n°2 et 3 ont été tentés à température plus élevée en tubes de cuivre d'une contenance de 80 cm^3, scellés par brasure à l'argent, les résultats obtenus sont en accord avec les travaux antérieurs de R.M. BARRER et E.A.D. WHITE. En particulier, nous

TABLEAU VII

	Essai n°	Li / Si	Nature des produits formés					
	1	0,5	"H"	40 %	"A"	30 %	$NI_{(a)}$	30%
	2	1	"A"	80 %	SiLi	20 %		
/ Al = 1	3	3	"A"	70 %	SiLi	30 %		
	4	5	"A"	70 %	SiLi	30 %		
	5	8	SiLi	70 %	$NI_{(b)}$	40 %		
	6	0,5	"H"	80 %	$NI_{(a)}$	20 %		
	7	1	"A"	90 %	"H"	5 %	SiLi	5 %
/Al = 2	8	3	"A"	70 %	SiLi	30 %		
	9	5	SiLi	30 %	$NI_{(b)}$	70 %		
	10	8	SiLi	30 %	$NI_{(b)}$	80 %		
	11	0,5	"H"	70 %	$NI_{(a)}$	30 %		
	12	1	"H"	70 %	SiLi	30 %		
/ Al = 3	13	3	"A"	10 %	SiLi	20 %	$NI_{(b)}$	70 %
	14	5	SiLi	30 %	$NI_{(b)}$	70 %		
	15	8	SiLi	20 %	$NI_{(b)}$	80 %		

"H" = zéolite "H"
"A" = zéolite "A"
N I = non identifié
SiLi = silicate de lithium

observons à 325 °C la formation d' α eucryptite analogue à celle qui a été synthétisée par ces auteurs. Par contre, en présence de l'ion sulfate SO_4^{--} nous obtenons une variété d' α eucryptite qui correspond au produit préparé par G.C. KENNEDY (1954).

4°) Description des produits identifiés

A) Eucryptite Li Al SiO_4

Les cristaux d'eucryptite que nous avons synthétisés correspondent à la variété basse température c'est-à-dire de l' α eucryptite.

- Nous avons obtenu à 325 °C de l' α eucryptite analogue à celle de R.M. BARRER et E.A.D. WHITE, cette variété est orthorhombique, les indices sont : $n_\alpha = 1,575$

$n_\beta = 1,578$

$n_\gamma = 1,586$

- En présence d'anions sulfate nous synthétisons des touffes cristallines bien formées de plus d'un mm. de diamètre (figure n° 21 c,d). Cette eucryptite est hexagonale, avec

$a = 13,54$ A

$c = 9,01$ A

Les indices sont : $n_o = 1,573$

$n_E = 1,583$.

Le tableau VIII reporte les équidistances p, q, r, de l'eucryptite

TABLEAU VIII

EQUIDISTANCES par DES PRODUITS IDENTIFIES

EUCRYPTITE Li AL SiO_4

Orthorhombique selon R.M. BARRER					Hexagonale				
d	I	d	I	d	khl	I	d	khl
6,92	f	1,526	m	6,70	110	m	1,50	
4,92	m	1,450	m	4,20	120	TF	1,37	
3,97	ff	1,441	TF	3,98	121	m	1,32	
3,59	ff	1,355	f	3,88		m	1,29	
3,48	F	1,374	ff	3,57	202			
3,37	m	1,321	TF	3,37	220			
3,21	m	1,295	m	3,16				
3,14			ff	3,15	122			
3,04			TF	2,74				
2,74			F	2,54				
2,55			ff	2,44				
2,32			mF	2,38				
2,25			m	2,24	101			
2,08			ff	2,15				
1,98			ff	2,07				
1,946			f	1,94				
1,877			f	1,86	200			
1,803			m	1,80				
1,635			f	1,83				
1,547			mf	1,55	102			

B) Le silicate de lithium Li_2O, SiO_2 est identique au produit synthétisé par J. AUSTIN. Les conditions optima de synthèse sont réunies par action d'un excès de lithine sur de la silice à une température voisine de 300 °C.

C) La zéolite "H" (Li Al Si_4O_{10}, 2,5 H_2O) est décrite comme étant probablement tétragonale, un de ses indices est égal à n = 1,480. Il nous a été impossible de l'obtenir pure. Par chauffage, cette zéolite donne naissance au spodumène.

Le tableau IX reporte les équidistances p, q, r, de cette zéolite et du silicate de lithium.

D) La zéolite "A" (Li Al SiO_4, $2H_2O$) se présente sous forme d'agglomérats et de très fines aiguilles visibles au microscope, la taille de ces aiguilles est de l'ordre de 10 microns. Des synthèses ultérieures nous ont permis d'obtenir des cristaux plus importants. Pour la détermination des indices de ce minéral, nous avons utilisé un microscope polarisant Zeiss Standard G.F.L. à objectifs interchangeables, la longueur d'onde étant la raie jaune du sodium ; la méthode de la frange de Becke nous a permis d'attribuer à ce silicate les indices suivants :

- n_a = 1,535
- n = 1,525 en accord avec R.M. BARRER.

Les cristaux de cette zéolite sont orthorhombiques Par chauffage on forme de l'eucryptite β (silica O form), dont la structure est analogue au quartz de haute température.

Nous reportons sur le tableau X les équidistances p, q, r, de cette zéolite "A".

TABLEAU IX

EQUIDISTANCES pqr DU SILICATE DE LITHIUM ET DE LA ZEOLITE "H"

LiO, SiO_2 selon J. AUSTIN		$Li\ Al\ Si_4\ O_{10}, 2H_2O$ Espèce "H" selon R.M. BARRER	
I	d	I	d
ff	5,32	m	9,84
TF	4,70	mf	8,39
f	4,02	f	8,10
F	3,32	mF	6,68
ff	3,20	f	5,33
F	2,72	mF	4,88
f	2,66	ff	4,55
ff	2,59	F	4,27
f	2,35	ff	3,97
ff	2,10	f	3,78
f	1,78	mf	3,58
f	1,66	f	3,49
m	1,57	mf	3,40
ff	1,53	mf	3,32
ff	1,40	ff	3,08
ff	1,36	f	2,97
f	1,30	f	2,80
ff	1,26	f	2,66
f	1,18	m	2,52
f	1,14	fff	2,38
		ff	2,02
		f	1,87

TABLEAU X

EQUIDISTANCES pqr DE L'ESPECE "A"

ESTIMATIONS VISUELLES rad. Cu K$_\alpha$

T.M. 5. 0181 R.M. BARRER		Nos synthèses			Equidistances calculées
d(Å)	I	d(Å)	I	khl	
6,42	100	6,45	100	110	6,41
5,21	50				
		5,15	30	020	5,15
		4,37	20	120	4,36
4,29	100	4,27	80	101	4,26
4,06	20				
		3,93	10	111	3,94
3,27	20	3,28	10	121	3,28
3,15	100	3,17	100	201	3,16
3,03	100	3,03	100	211	3,02
		2,69	10	221	2,69
		2,64	10	210	2,63
2,49	80	2,50	50	002	2,49
		2,47	10		
2,39	40	2,39	15	102	2,38
2,32	60	2,33	20	112	2,33
2,24	20	2,25	10	022	2,25
		2,25	5		
2,17	50	2,16	15	122	2,16
2,04	40	2,06	15	400	2,05
1,95	50	1,96	20	222	1,97
1,86	20				
1,75	60	1,76	30		
1,72	50	1,72	20		
1,55	40				
1,52	50				

III. Préparations hydrothermales de la zéolite "A"

Nous avons essayé de synthétiser la zéolite "A" pure ; l'étude du diagramme précédent nous montre dans les essais 2 et 3 que cette substance se forme dans les meilleures conditions pour un rapport Si/Al égal à I en présence d'un léger excès de lithine par rapport à la formule théorique du minéral.

Pour ces synthèses directes nous avons utilisé deux méthodes : soit en ballon à 100 °C soit en autoclave à 275 °C.

Par ailleurs nous avons vu que cette zéolite prend également naissance à partir d'hydroxysodalite en présence de solutions contenant du lithium. Nous avons réalisé des essais de synthèse indirecte de la zéolite "A" en autoclave, à partir d'hydroxysodalite.

A) SYNTHESES DIRECTES

a) Synthèse hydrothermale à 100 °C.

Nous avons procédé à plusieurs essais de synthèse directe de la zéolite "A" en ballon pyrex. Ce ballon d'une contenance de 500 cm^3, chauffé électriquement est nanti d'un système d'agitation avec soupape de mercure et d'une colonne à reflux. Nous y avons introduit :1/5 de mole de silice hydratée Merck,

1/5 mole de Gibbsite Merck,

1/5 mole de lithine hydratée Prolabo,

6 moles d'eau.

L'ensemble est porté à 100 °C pendant une journée, puis on ajoute 1/5 mole de lithine. Nous avons suivi l'évolution des produits formés par diffraction des rayons X et au microscope polarisant :

Temps en heures	Produits
1	Gibbsite
5	Gibbsite plus traces de "A"
50	Gibbsite 70 % "A" 30 %
100	40 % 60 %
200	"A" pure sans gibbsite.

Le même résultat peut être obtenu en remplaçant la gibbsite par du chlorure d'aluminium à 6 H_2O et en modifiant en conséquence la quantité de lithine introduite. La synthèse de la zéolite s'effectue plus rapidement mais l'ensemble de ces deux reactions est assez capricieux : le même mode opératoire ne nous permet pas de synthétiser régulièrement cette zéolite.

b) Synthèse hydrothermale à 250 °C

Pour obtenir des quantités importantes de cet alumino silicate de lithium de façon régulière, nous avons adopté une méthode de synthèse en autoclave : 1 mole de silice Merck,

1 mole d'alumine Merck et 2 moles de lithine Prolabo sont introduites dans un autoclave Prolabo de 3 litres en présence de 1 500 cm^3 d'eau et chauffées à 250 °C pendant 5 jours. Ce temps est suffisant pour former des cristaux de zéolite "A" légèrement plus importants que les cristaux antérieurs, certains d'entre eux sont maclés. La taille des cristaux est voisine de 2o microns.

B) SYNTHESES INDIRECTES

Parallèlement à ces essais de synthèse directe, nous avons procédé à des réactions de transformation de l'hydroxysodalite. Placée dans des conditions de synthèse hydrothermale, dans des tubes de cuivre scellés par brasure de l'argent, l'hydroxysodalite donne naissance à la zéolite "A" en présence de sels de lithium (chlorure, sulfate, nitrate). La température des essais est fixée à 270 °C.

La pureté et la taille des cristaux obtenus dépendent en particulier du rapport sel/hydroxysodalite. Nous avons obtenu en fonction de la concentration en sels de lithium :

LiCl / Hydroxysodalite = 1/10 (en poids)

Hydroxysodalite et macles de néphéline hydratée I

LiCl / Hydroxysodalite = 1/3 (en poids)

Zéolite "A" et hydroxysodalite non transformée.

Les plus gros cristaux de cette zéolite sont obtenus pour un rapport pondéral égal à ½, le temps de réaction est limité à 5 jours. Cette méthode de synthèse nous a permis d'isoler des monocristaux suffisamment importants pour aborder une étude radiocristallographique. La figure n° 21 a,b, nous montre ces cristaux.

IV. Quelques propriétés de la zéolite "A"

Après avoir mis au point plusieurs méthodes de synthèse de la zéolite "A", nous avons effectué des analyses chimiques, des essais d'adsorption, et une étude radiocristallographique de ce minéral.

A) ANALYSE CHIMIQUE

Nous avons adopté le mode opératoire suivant :

échantillon

Attaque HF + $HClO_4$ (J.P. RILEY 1958)	Fusion NaOH + acidification (J.P. RILEY 1958)
Solution I	Solution II
Li^+ - spectrophotométrie de flamme	SiO_2 - colorimétrie du complexe silico-molybdique (G. CHARLOT 1961)
Al^{+3} - complexométrie à l'acide éthylène diamine tétracétique : EDTA (G. SCHWARZENBACH 1960)	

Effectuées sur des monocristaux obtenus par synthèse indirecte ces analyses nous ont donné les pourcentages suivants :

Li_2O = 21,0 %

SiO_2 = 41,2 %

Al_2O_3 = 35,1 %

Les teneurs en eau ont été déterminées par pesée

après chauffage à 1000 °C, à poids constant. Les résultats sont vérifiés par analyse thermogravimétrique (ATG). La courbe d'ATG que nous avons relevée à partir de cristaux isolés (figure n° 18) fait apparaître des pertes d'eau qui débutent respectivement à 100 °C et à 740 °C. Il faudrait en déduire que la zéolite "A" contient de l'eau sous des formes différentes. La perte totale est de 21,5 %, ces résultats sont en bon accord avec la formule $Li\ Al\ SiO_4,\ 2\ H_2O$.

Remarque : Ce n'est que sur des monocristaux obtenus par synthèse indirecte que les résultats de l'analyse chimique concordent avec la formule $Li\ Al\ SiO_4,\ H_2O$. Pour les produits synthétisés directement, soit à 270 °C soit à 100 °C, l'anlyse chimique montre qu'il y a une augmentation du pourcentage de silice. Dans les deux cas nous n'avons pas pu mettre en évidence d'autre phase que la zéolite "A" que ce soit par examen microscopique ou par étude des clichés de diffraction des rayons X. Cette augmentation du pourcentage de silice s'effectue au détriment de la teneur en eau ; elle est d'autant plus élevée que la température est basse.

B) MISE EN EVIDENCE DES PROPRIETES ZEOLITIQUES

Nous avons effectué des essais de reprise d'eau à l'aide d'une balance de Mac Bain : 120 mg. de produit obtenu

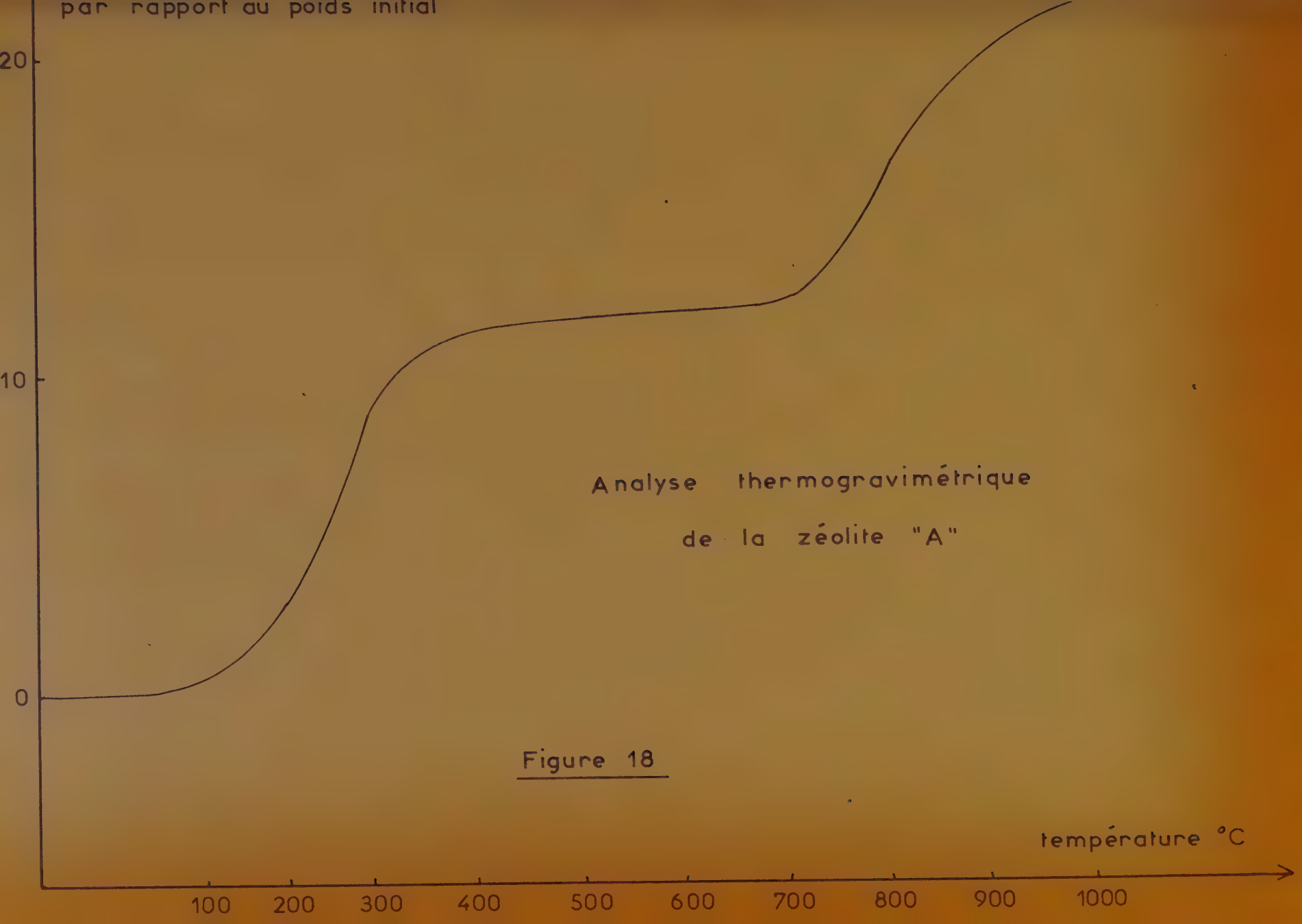

par rapport au poids initial
20
10
0
Analyse thermogravimétrique
de la zéolite "A"
température °C
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000

Figure 18

par synthèse directe à 100 °C sont chauffés à 170 °C sous vide, la perte d'eau est de 9,35 %. Nous avons suivi la reprise d'eau sous une pression pH_0 = 15,47 mm Hg. La courbe représentée sur la figure n° 19 nous fournit les résultats obtenus ; on remarque que la reprise d'eau est rapide au début : 80 % de l'eau reprise sont fixés en 5 minutes.

Notre produit est également capable d'adsorber du pentane et de l'hexane ; les pourcentages fixés demeurent néanmoins assez faibles ; seuls 3,5 % d'hexane sont adsorbés.

C) ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Observés à la loupe binoculaire, les cristaux de zéolite "A" obtenus par synthèse indirecte à partir d'hydroxysodalite, apparaissent orthorhombiques, holoèdres.

Les paramètres ont été déterminés par des clichés de cristal tournant autour des trois axes cristallographiques.

Nous avons retenu la convention $c < a < b$, c coïncide avec l'axe d'allongement :

$a = 8,19 \pm 0,05$ Å

$b = 10,30 \pm 0,05$ Å

$c = 4,99 \pm 0,05$ Å

Nous avons également réalisé des clichés sur une chambre de WEISSENBERG et sur une chambre de précession de BUERGER (figure n° 20) afin de déterminer le groupe spatial.

Courbe de reprise d'eau
de la zéolite "A"

Figure 19

La chambre de WEISSENBERG permet d'étudier les plans du réseau réciproque qui sont perpendiculaires à l'axe cristallographique choisi comme axe de rotation.

La chambre de BUERGER permet d'étudier les plans qui admettent cet axe comme axe de zone ; elle donne en particulier des renseignements dans la zone aveugle pour la chambre de WEISSENBERG.

L'avantage de la chambre de BUERGER est de donne une représentation non déformée du plan du réseau réciproque étudié, on visualise immédiatement les extinctions systématiques sur le cliché.

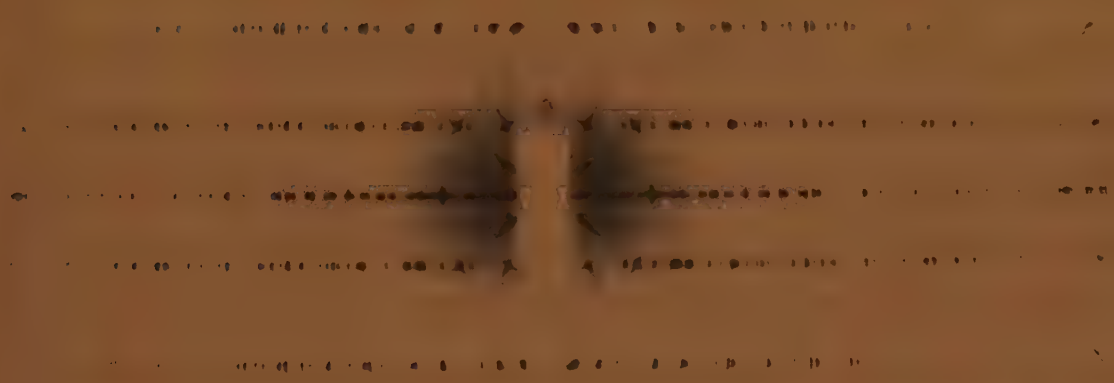
La construction de l'appareil repose sur deux idées :

- le principe de DE JONG et BOUMAN
- l'emploi d'un mouvement à symétrie sphérique.

DE JONG et BOUMAN ont constaté qu'on pouvait enregistrer tout plan du réseau réciproque sans déformation sur un film plan et ceci quel que soit le mouvement du cristal, à condition d'appliquer le même mouvement à la plaque photographique.

Dans le mouvement de précession on fait décrire à la normale au plan que l'on veut étudier un cône autour de la direction du faisceau de rayons X ; un dispositif de couplage mécanique assure à la plaque photographique un mouvement rigoureusement homothétique.

Cliché du cristal tournant autour de l'axe c



Cliché de Buerger du plan (hko)

Figure 20

Ce mouvement qui est à symétrie sphérique n'altère donc pas sur le cliché la symétrie du cristal. En effet la symétrie de la figure de diffraction observée résulte de la superposition de la symétrie de Friedel du cristal et de la symétrie du mouvement utilisé.

Dans la méthode du cristal tournant (donc également celle de Weissenberg) la symétrie de la rotation- 2 mm - ne permet pas de mettre en évidence sur le cliché une éventuelle symétrie supérieure du cristal.

Dans les clichés réalisés sur la chambre de précession de BUERGER cette symétrie apparaît.

Les réflexions possibles doivent répondre aux conditions suivantes :

(hko)	aucune condition
(hol)	h + l = 2 n
(okl)	k = 2 n
hoo	h = 2 n
oko	k = 2 n
ool	l = 2 n

Ces conditions satisfont aux groupes d'espace Pbnm D_{2h}^{16} et Pbn 2_1 comme les cristaux sont holoèdres il faut leur attribuer le premier groupe.

La détermination des paramètres du cristal nous a permis d'indexer le cliché de poudre de cette zéolite "A

les positions de réflexion étant liées par la relation:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}}$$

V. Percolation de différentes solutions sur la zéolite "A"

Nous avons procédé à deux essais de percolation à haute température sur un produit que nous avons synthétisé en autoclave à 270 °C.

A) SOLUTION D'AMMONIAQUE

Sur 30 g de zéolite "A", recouverte d'une double épaisseur de toile de lin, nous faisons percoler une solution 2N/100 d'ammoniaque ; l'expérience s'est poursuivie pendant trois jours à une température de 200 °C, le débit lent est limité à 0,4 l/h.

Ce traitement n'a pas amené de modification importante du produit de départ, le cliché de diffraction des rayons X est le même que celui de la zéolite "A" initiale, toutefois, un examen par analyse thermogravimétrique nous montre que le premier palier d'élimination d'eau disparaît. La toile de lin n'a presque pas été altérée par ce traitement.

B) SOLUTION DE CESINE

Nous conservons pour cet essai le même mode opératoire ; la cesine a été préparée dans les conditions signalées antérieurement. En faisant percoler 35 litres de césine 2N/100 à 200 °C sous 100 atmosphères pendant 87 heures nous

obtenons une nouvelle phase : l'examen microscopique du produit de fin d'essai nous révèle l'existence de cubes bien cristallisé L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de conclure à la présence de : - zéolite "A" conforme au produit de départ

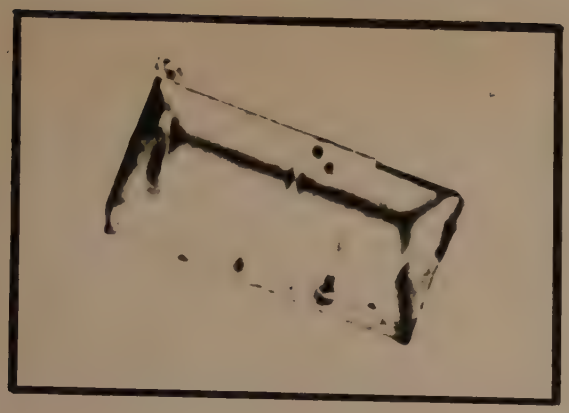
- pollucite césinifère $Cs\ Si_2\ AlO_6$ cubique

(figure n° 21, f,).

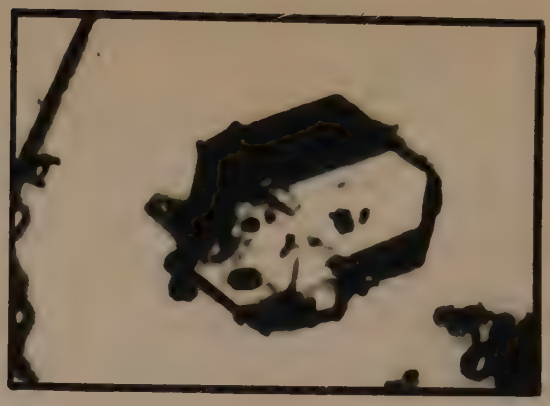
Ce minéral avait déjà été synthétisé suivant les voies hydrothermales habituelles par R.M. BARRER et N. MAC CALLU en 1953.

Au cours de ce traitement la toile de lin s'est désagrégée, les éluats contiennent de l'aluminium, du lithium et du césium.

Cette seconde série d'expériences confirme l'emploi de l'appareil pour l'étude des réactions de synthèse hydrothermale en continu : partant d'un produit défini nous synthétisons de nouvelles variétés minérales par percolation de différentes solutions à haute température. L'application de cette technique à la géologie peut donc permettre de comprendre les conditions de formation des minéraux par action des lessivages.



a



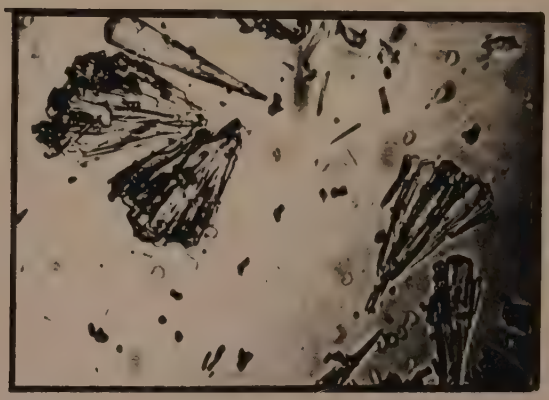
b

Zéolite "A"

monocristal G x 900

macle G x 450

c

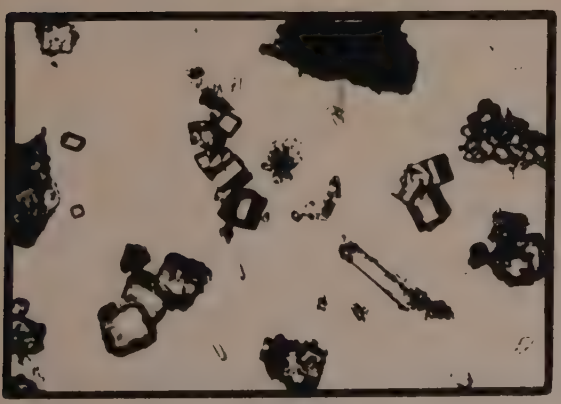


d

α - eucryptite

touffe G x 50

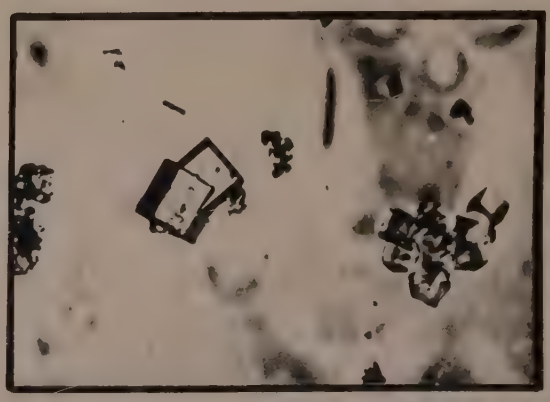
détail G x 80



e

Pollucite césinifère + zéolite "A"

G x 250



f

Pollucite césinifère

G x 280

Figure 21

RESUME CONCLUSION

Nous avons mis au point un appareillage spécial qui permet de faire percoler des solutions alcalines sur différents matériaux disposés en colonne à l'intérieur d'un tube autoclave. Cet appareil peut être utilisé pour des températures inférieures ou égales à 300 °C, la pression peut varier jusqu'à 300 atmosphères.

Appliqué à l'étude des réactions d'échange cationique sur un lit de vermiculite en colonne, cet appareil nous a permis de constater qu'à 300 °C sous 200 atmosphères, les réactions :

$$\text{Vermiculite Li} + K^+ \longrightarrow \text{Vermiculite K} + Li^+$$

et

$$\text{Vermiculite Li} + Cs^+ \longrightarrow \text{Vermiculite Cs} + Li^+$$

sont irréversibles, les vermiculites potassique et césique adoptant une structure fermée du type mica.

En travaillant sur 60 g de vermiculite avec un débit de 0,90 l/heure, nous fixons 98 % des cations K^+ de la solution de percolation.

Pour le cation césium, et dans les mêmes conditions l'élimination est de 99 %.

La réaction : $\text{Vermiculite Li} + Na^+ \rightleftharpoons \text{Vermiculite Na} + Li^+$ est réversible et favorable dans le sens de la fixation du cation Na^+. Un raisonnement

thermodynamique dû à GAINES et THOMAS, nouspermet d'attribuer à cette réaction d'échange une constante d'équilibre égale à 2.

L'application de cette technique à l'hydroxy-sodalite $Na_8\ Si_6\ Al_6O_{24}\ (OH)_2,\ xH_2O$ à 200 °C sous 100 atmosphères permet la synthèse, de manière continue, par percolation d'une solution lithinifère, d'analcite $Na\ Al\ Si_2O_6,\ H_2O$ et de traces d'une zéolite "A" $Li\ Al\ SiO_4,\ 2H_2O$.

Pour connaître le domaine de formation de cette zéolite, nous avons entrepris une étude partielle du diagramme $Li_2O\ Al_2O_3,\ SiO_2,\ H_2O$ à 270 °C et nous avons mis au point des méthodes de préparation de cette phase à l'état pur. Certaines de ses caractéristiques ont été mises en évidence, en particulier nous avons pu préciser son groupe spatial.

De même, au cours d'une percolation par une solution de césine sur un lit de cette zéolite à 200 °C sous 100 atmosphères nous avons synthétisé une pollucite césinifère $Cs\ Si_2\ AlO_6$.

Notre appareillage s'applique donc à la fois à l'étude des réactions d'échange à haute température et forte pression, et à l'étude des réactions de synthèses hydrothermales.

BIBLIOGRAPHIE

ALBERTI C. & CONTE A. (1961)

- Effect of the drying temperature on the ion exchange properties of zirconium phosphate.
J. Chromatog 1965, 5 , pp. 244-253

AUSTIN J. (1947) - XRay diffraction data for compounds in systems Li_2O - SiO_2
Amer. Cer. Soc. 30 , pp. 218-20

BARRER R.M. & WHITE E.A.D. (1951)

- The hydrothermal chemistry of silicates synthetic Li aluminosilicates. J. Chem. Soc. 283 , pp. 1267-1278.

BARRER R.M. & HINDS L. & WHITE E.A.D. (1953)

- The hydrothermal chemistry of silicates : Reaction of Analcite and leucite Part I. J. Chem. Soc., pp. 1466-1475.

BARRER R.M. & HINDS L. & WHITE E.A.D. (1953)

- The hydrothermal chemistry of silicates : Reaction of Analcite and leucite Part II. J. Chem. Soc., pp. 1879-1886.

BARRER R.M. & FALCONER J.D. (1956)

- Ion exchange in feldspathoids as a solid state reaction. Proc. Roy. Soc. A, volume 236, pp. 227-249.

BARRER R.M. & Mc CALLUM N. (1953)

- The hydrothermal chemistry of silicates Rubidium and Caesium alumino silicates. J. Chem. soc., pp. 4029-4035.

BARRER R.M. & BARTHOLOMEW R.F. & REES L.V.C. (1963)

- Ion exchange in porous crystals self and exchange diffusion of ions in chabazites. J. Phys. Chem. Solids 24, pp. 52-62.

BARSHAD I. (1948) - Vermiculite and its relations to biotite Am. Min.; t. 33, pp. 655-678.

BARSHAD I. (1950) - Effect of interlayer cations on expansion of mica lattice Am. Min., t. 35, pp. 225-238

BARSHAD I. (1954)a - Cation exchange in micaceous minerals. Soil. Sci., t. 77, pp. 463-472.

BARSHAD I. (1954)b - Cation exchange in micaceous minerals. Soil. Sci., t. 78, pp. 57-76

BROWN G. (1961) - The X. Rays identification and crystal structures of clay minerals. - Mineralogical society (clay minerals group) London 1961.

CHARLOT G. (1961) - "les méthodes de la chimie analytique : analyse quantitative minérale" Masson & Cie Ed.

DEBRON G. (1965) - Contribution à l'étude des réactions d'échange des ions alcalins et alcalino terreux dans les feldspathoïdes. Thèse soutenue le 19 mai 1965 devant la Faculté des Sciences de Paris.

FRYSINGER G.R. & THOMAS H.C. (1961)
- The ion exchange behaviour of vermiculite biotite mixture. Soil. Sci., t. 91, N° 6, pp. 400-405.

FOMIN V.V. (1965) - Echange cationique de la vermiculite à température et pression élevées Radiokhimiya 7(2), pp. 288-92.

GAINES G.L. & THOMAS H.C. (1953)
- Adsorption studies on clay minerals : a formulation of the thermodynamics of exchange adsorption.
J. Chem. Phys., t. 21, pp. 714-718.

GREGOR H.P. (1951) - Gibbs-Donnan Equilibria in ion exchange resin systems . J. Amer. Chem. Soc. 73, pp. 642-650

GOLDSZTAUB S. & R. WEY (1956)
- Echange de cations par la montmorillonite à température élevée. Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences, t. 243, pp. 261-263.

GRIMM R.E. (1962) - Applied clay mineralogy. Mc Graw - Hill book Compagny Inc. New-York

GUTH J.L. (1964) - Préparation et propriétés de quelques aluminosilicates de sodium contenant des anions échangeables. Thèse présentée le 30 Juin 1964 devant la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg.

HELFFERICH F. (1962) - Ion exchange.Mc Graw - Hill Book Compagny Inc. New-York.

HOLBORN L. & BAUMANN A. -(1910) - Ann. Physik. 31, pp. 945

HOFFMANN W. & HOFFMANN V. (1961) - Verwendung von Bentoniten und Vermiculiten zur Dekontamination von ab Wässern. Nucleonik, 3 Band, 5 Heft, pp. 195-200.

HURLBURT C.S. (1957) - Am. Min., 42, p. 792

JASSMUND K. (1955) - Die silicatischen Ton minerale Verlag chemie, Weinheim p. 139

KEAY J. & WILD A. (1961) - Hydration properties of vermiculite. Clay minerals Bulletin n° 25 July 1961 Vol. 4, pp. 221-228

KENNEDY G.C. (1954) - A note on the hydrothermal synthesis of single crystals of silicates and other rock formingminerals. Am. Miner. 1954, 39, pp. 654-660

KRAUS K.A., PHILIPS M.O., CARLSON F.A. & JONHSON J.S. (1958) - Ion exchange properties of hydrous oxids 2 nd. Inter. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. Genève, 1958, t. 28, pp. 3-16.

LIPPMANN F. (1954) - Keuper Clay from Zaisersweiher. Heidelberg. Beitr. Min., t. 4, pp. 130-134.

MENACHO C.M.R. (1959) - Subsolidus studies of the system LiO_2 Al_2O_3, SiO_2, H_2O - Thesis at the Pennsylvania State University, Depar-ment of geophysics and geochemistry.

NIGHTINGALE E.R. (1959) - Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions J.Phys. Chem. , 63, pp. 1381-87

NISHITA H. & KOWALEWSKY A.J. & STEEN R.T., LARSON K.H. (1956) - Fixation and extractability of fission products contaminating various soils and clays. Soil. Sci., 81, pp. 317-326

PASCAL P. (1934) - Traité de chimie Minérale T. VI (1) p. 32.

PAULING L. (1930) - Zeit. f. Krist. 74, pp. 213-225

POUGET R. (1962) - Méthode d'analyse chimique des roches silicatées. Rapport C.E.A. N° 2176

RAMDOHR P. & STRUNZ H. (1967) - Lehrbuch der Mineralogie . Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

RILEY J.P. (1958) - An. Chim. Acta 19, p. 417

SAMUELSON O. & DJURFELDT R. (1963) - Ion exchange separations in analytical chemistry. John WILEY & Sons - New-York.

SAWHNEY B.L. (1966) - Unusual sorption of caesium by vermiculite, Nature 211 pp. 893-894

SCAVNICARS S. & SABATIER G. (1957) - Action du chlorure de lithium sur les feldspaths alcalins. Bull. Soc. Franç. Miner. Crist. LXXX, pp. 308-17.

SCHNEPFE M.M. (1960) - A study of cation exchange with vermiculite. U.S. Geol. Survey : Open file Report, p. 40.

SCHWARZENBACH G. (1960)- "Complexometric Titrations" Methuen and Co, LTD, London, Interscience Publishers Inc., New-York.

TREMILLON B. (1965) - Les séparations par les résines échangeuses d'ions. Gauthier-Villars, Paris, 1965.

WALKER G.F. (1959) - Diffusion of exchangeable cations in vermiculite. Nature, t. 184, pp. 1392-1393.

WILHELM E. & WEY R. (1961) - Etude de l'échange d'ions d'une vermiculite. Bull. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., t. 14, Fasc. 4, pp. 149-158; Strasbourg 1961.

WILHELM E. (1962) - Echange de cations d'une vermiculite-Etude thermodynamique. Thèse soutenue à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg le 7 juin 1962.

WINKLER H.G.F. (1959) - Synthese und Kristallstruktur des Eukryptits Li Al SiO_4.
Acta. Crystallo. 1948. 1 pp. 27-34.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	I
Ière PARTIE : Description et mode d'emploi de l'autoclave à circulation continue de liquide	4
I. Description de l'appareil	4
A) la pompe	5
B) l'autoclave	7
C) les organes annexes	10
II. Utilisation de l'appareil	14
IIème PARTIE : Application de l'appareil à l'étude des réactions d'échange d'un silicate phyllitoux	17
I. Etude structurale de la vermiculite "crue"	17
A) diffraction des rayons X	17
B) analyse thermique différentielle	18
C) analyse chimique	20
II. Généralités sur les réactions d'échange	22
A) les échanges cationiques des minéraux argileux	22
B) les échanges en colonne	24

Pages

C) interprétation de la sélectivité d'un échangeur 26
D) influence de la température et de la pression 27

III. Résultats expérimentaux 29

A) préparation de la vermiculite Li 29
B) dosage des alcalins 30
C) réactions de fixation du potassium 32
D) réaction de fixation du césium 38
E) réaction d'échange du sodium 41

IIIème PARTIE : Application de l'appareillage à l'étude des réactions de synthèse hydrothermale 49

I. Percolation d'une solution lithinifère sur l'hydroxysodalite 51

A) Minéral de départ 51
B) Mode opératoire 52
C) Produits obtenus 52

II. Etude partielle du diagramme SiO_2 Al_2O_3 Li_2O H_2O à 270 °C 54

1° détails expérimentaux 55
2° identification des phases solides 56
3° résultats 58
4° description des produits obtenus 60

Pages

III. Préparations hydrothermales de la zéolite "A" 65

A) synthèses directes 65
B) synthèses indirectes 67

IV. Quelques propriétés de la zéolite "A" 68

A) analyse chimique 68
B) mise en évidence des propriétés zéolitiques 69
C) etude radiocristallographique 70

V. Percolation de différentes solutions sur la zéolite "A" 74

A) solution d'ammoniaque 74
B) solution de césine 74

RESUME- CONCLUSION 76

BIBLIOGRAPHIE 78

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde Thèse :

"Les divers procédés de croissance de monocristaux"

Strasbourg, le 7 avril 1967
Le Président du Jury,

signé : J.B. DONNET

VU
Strasbourg, le 7 avril 1967
LE DOYEN,

signé : J.H. VIVIEN

VU et permis d'imprimer
Strasbourg, le 11 avril 1967

Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université,

signé : M. BAYEN